



— 换正書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

not only in processability, solvent resistance, and long-term stability but in ionic conductivity. It is a polybenzazole compound containing units to which an aromatic dicarboxylic acid having a sulfo group and/or a phosphono group has been bonded. It satisfies either of the requirements that the inherent viscosity as measured in concentrated sulfuric acid is 0.25 to 10 dl/g and that the inherent viscosity as measured in a methanesulfonic acid solution is 0.1 to 50 dl/g.

(57) 要約:

本発明の目的は、耐熱性、耐溶剤性、機械特性などの面で優れた性質を持つポリベンザゾール系化合物にスルホン酸基やホスホン酸基を導入することにより、加工性、耐溶剤性、耐久安定性だけでなくイオン伝導性にも優れた固体高分子電解質となりうる新規な高分子材料を得ることにある。

本発明の目的を達成する手段は、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、濃硫酸中で測定した対数粘度が0.25から10 dl/gの範囲にあるという条件またはメタニスルホン酸溶液中で測定した対数粘度が0.1から50 dl/gの範囲にあるという条件のいずれかを満たすポリベンザゾール系化合物である。

また、本発明の目的は、上記のポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂組成物、樹脂成形物、固体高分子電解質膜、固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体およびその固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体の製造方法によっても達成され得る。

明細書

スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物、それを含む樹脂組成物、樹脂成形物、固体高分子電解質膜、固体電解質膜／電極

5 触媒層複合体およびその複合体の製造方法

技術分野

本発明は、固体高分子電解質膜として有用なスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物、それを含む樹脂組成物、樹脂成形物、固体高分子電解質膜、固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体およびその複合体の製造方法に関するものである。

背景技術

現在、火力発電に代替する地球環境に優しい発電システムの候補として、燃料電池が注目を集めている。燃料電池は、いわゆる電気を蓄えて使用するタイプの乾電池や蓄電池のようなものではない。電気を通して水を加水分解すると、水素と酸素が発生するが、この逆の原理を利用したものが燃料電池である。すなわち、燃料電池とは、触媒などを介した水素と酸素の電気化学反応により、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する、新しい発電システムのことをいう。

ここで、燃料電池は、化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換する発電システムであるため、カルノーサイクルの制限を受けず、また、伝熱ロスや機械ロスなども発生しないため、理論的には、火力発電に比べ顕著に優れた発電効率を有する。しかし、燃料電池においても、燃焼において得られる熱エネルギー、すなわちエンタルピーの変化量（ ΔH で表わす）をすべて電気エネルギーに変換できるわけではなく、ギブス自由エネルギーの変化量（ ΔG で表わす）を電気エネルギーに変換できるにすぎない。

実際、水素を燃料とする燃料電池の理論的に可能な最大効率（理論効率）は、
 H_2 (gas) + $1/2 O_2$ (gas) $\rightarrow H_2O$ (liquid)
 $\Delta H = -285.83 kJ/mol$

$$\Delta G = -237.13 \text{ kJ/mol}$$

であるから、 $\Delta G / \Delta H \times 100 = 82.9\%$ となる。

このように、燃料電池の理論効率は、カルノーサイクルで示される熱機関の理論効率を遙かにしのぐ高い値となる。同様に、メタンやアルコールを燃料とする場合にも、理論効率は90%を超える値となる。

ただし、実際の燃料電池で理論効率に近い効率を実現することは現段階では難しい。その理由は、燃料電池内部および燃料電池の付帯装置においてさまざまなエネルギー損失が発生し、熱エネルギーとして外部に放出されるためである。

現在のところ、燃料電池による発電システムにおいて最も損失として大きいのは燃料電池内部における損失であり、これを低減することにより、燃料電池の発電効率を大きく向上することができる。

上記の理由より、燃料電池の効率を理論効率に近づけるため、各方面において活発な研究開発が行なわれ、リン酸型、固体高分子型、溶融炭酸塩型、固体電解質型、などのさまざまな種類の燃料電池が開発されている。

これらの燃料電池の中でも、固体高分子型燃料電池（P E F Cとも呼称される）は、他のタイプの燃料電池に比較して低温で作動することから、使用材料に対する制約が小さく、プラスチック、カーボン、ステンレスなどの安価な材料が使用可能であり、低コスト化を図りやすく、注目を集めている。また、P E F Cは、他のタイプの燃料電池に比較して小型化が可能であるため、移動用動力源または小容量電力源に適している。

ここで、P E F Cの開発の歴史は、1950年代後半に米国ゼネラルエレクトリック社で初めて開発が開始され、1960年代前半には、出力1kWの水素／酸素を利用する燃料電池がジェミニ宇宙船に搭載されることからスタートした。当初使用した高分子電解質膜はポリスチレン系の膜であり、化学的に耐久性が乏しいものであったが、米国デュポン社がNASA宇宙計画用燃料電池のために開発したフッ素樹脂系の高分子電解質膜「ナフィオン（R）」の登場により、P E F Cの化学的な耐久性は飛躍的に向上し、P E F Cの開発が盛んとなった。現在では、P E F Cは、従来の宇宙用、軍事用としての利用よりもむしろ、主に自動車搭載用または家庭用としての利用が検討されている。

P E F C の心臓部である高分子電解質膜は、一種のイオン交換膜として働き、優れたイオン伝導性、物理強度、ガスバリア性、化学的安定性、電気化学的安定性、熱的安定性、が要求される。このため、長期にわたり使用できる高分子電解質膜としては、主に米国デュポン社製の「ナフィオン (R) 」を代表例とするパーフルオロカーボンスルホン酸膜が使用されてきた。一般に、パーフルオロカーボンスルホン酸膜は、フッ素系の主鎖とプロトンを付加することのできるスルホン酸基を側鎖とを有する構造をしている。

しかしながら、一般的なパーフルオロカーボンスルホン酸膜は、100°Cを超える条件で運転すると膜の含水率が急激に落ち、膜の軟化も顕著となる。このため、メタノールを燃料とする燃料電池においては、膜内のメタノール透過による性能低下がおこり、十分な性能を発揮することはできない。また、水素を燃料として80°C付近で運転する燃料電池においても、パーフルオロカーボンスルホン酸膜の製造コストが高価であるため、燃料電池の実用化に向けての障害となっている。さらに、パーフルオロカーボンスルホン酸膜は、膜厚、イオン交換能力などのパラメータが限定されたものしか入手することができないため、燃料電池の設計をする上で制約となっているという問題もある。

このような欠点を克服するため、芳香族環含有ポリマーにスルホン酸基を導入した高分子電解質膜が種々検討されている。たとえば、ポリアリールエーテルスルホンをスルホン化したもの (Journal of Membrane Science, 83, 211(1993)) 、ポリエーテルエーテルケトンをスルホン化したもの (特開平6-93114号公報) 、スルホン化ポリスチレンなどが挙げられる。しかしながら、ポリマーを原料として芳香族環上に導入されたスルホン酸基は酸または熱により脱スルホン酸反応が起りやすく、燃料電池用電解質膜として使用するには耐久性が十分であるとは言えない。

また、高耐熱、高耐久性のポリマーとしてはポリイミダゾールなどの芳香族ポリアゾール系のポリマーが知られており、これらのポリマーにスルホン酸基を導入して上記の目的に利用することが考えられる。このようなポリマー構造を有する化合物として、スルホン酸を有するポリベンズイミダゾールについては、3, 3'-ジアミノベンジジンと3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸または2,

5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸から合成する化合物 (Uno et al. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 15, 1309(1977)) や、 1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラミンと 2, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸を主成分として合成する化合物 (U S P - 5, 312, 895 号公報) が報告されている。

5 しかしこれらの報告では、スルホン酸を有するポリベンズイミダゾールの溶解性や耐熱性などには注意が向けられているが、固体高分子電解質膜用途などスルホン酸基が持つ電気化学的特性について顧みられることはなかった。特に、これらの化合物は、耐熱性、耐溶剤性、機械的特性とイオン伝導特性を両立させる点で劣り、固体高分子電解質膜などに使用するには不適であった。

10 一方、スルホン酸基を有するポリベンズオキサゾールやポリベンズチアゾールを中心したものについても、 2, 5-ジアミノ-1, 4-ベンゼンジオールと 3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸または 4, 6-ジカルボキシ-1, 3-ベンゼンジスルホン酸から合成する化合物 (*J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 34, 481(1996)) や、 2, 5-ジアミノ-1, 4-ベンゼンジオールと 3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸にから合成する化合物 (特開平 10-158213 号公報) や、 2, 5-ジカルボキシスルホン酸と各種ジアミンジオールやジアミンジチオールから合成する化合物 (U S P - 5, 492, 996 号公報) などが報告 15 されている。

20 しかしながら、これらのいずれにおいてもスルホン酸基をプロトンイオンを伝導させる官能基として着目しているものではなく、いずれも燃料電池として使用する条件において十分耐久性を示すものではなかった。たとえば、 U S P 5, 492, 996 号公報に開示されている技術においては、ポリマーのアルコール溶解性を引き出すためにスルホン酸基をアルキルアンモニウム化処理することが特徴 25 となっているが、上述のメタノール燃料型燃料電池などへの応用でアルコール溶解性があることは致命的欠点であることからも燃料電池の材料として使用するには適していないことが明らかである。

また、スルホン酸基よりは耐熱性に優れると考えられるホスホン酸基を有する

芳香族ポリマーについて、固体高分子電解質としての応用という視点から着目したもののはあまりみられない。わずかに散見される例として、4, 4' - (2, 2, 2-トリフルオロー-1- (トリフルオロメチル) エチリデン) ビス (2-アミノフェノール) からなるポリベンズオキサゾールにおいて、ジカルボン酸成分の 5 ～50%を3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸とするポリマーが報告されており (U S P 5, 498, 784号公報)、溶解性の良さと複合材料としての可能性に着目しているが、燃料電池用途の固体高分子電解質としては考慮されることはなかった。実際、このポリマーはアルコール溶解性が特徴であり、メタノールを燃料とする燃料電池用の固体高分子電解質として使用することに適さないことは明白である。また、イオン伝導性も低い値しか示さないことからも、燃料電池用の固体高分子電解質には適さないと言える。

他には、3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸を始めとする含リンポリアミド共重合体が報告されている (特開平11-286545号公報) が、このポリマーにおいてもその耐熱性に着目した性質しか調べられていない。また、このポリマーは燃料電池として使用される酸性条件下では、加水分解が起り電解質膜として使用することはできない。

また、イオン性基含有ポリアゾール系ポリマーは、膜などの成形体に加工することが難しく、成形体が得られてもその形態を保持できないものが多い。これはポリマー主鎖の化学構造に加えて、イオン性基の導入によって重合度の低いポリマーしか得られないことも理由として考えられる。そのため、プロトン交換膜などの固体高分子電解質として利用できるポリマーを得ることは困難であった。

発明の開示

本発明の目的は、耐熱性、耐溶剤性、機械特性などの面で優れた性質を持つポリベンザゾール系化合物にスルホン酸基やホスホン酸基を導入することにより、加工性、耐溶剤性、耐久安定性だけでなくイオン伝導性にも優れた固体高分子電解質となりうる新規な高分子材料を得ることにある。

本発明者らは、上記目的を達成するために銳意研究を重ねた結果、スルホン酸基またはホスホン酸基を含有する特定のポリベンザゾール系化合物が優れた加工

性、耐久性、耐溶剤性、機械特性とイオン伝導性を示すことを見出し、本発明の目的を満たす新規な高分子材料を得るに至った。

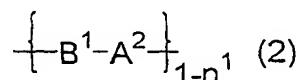
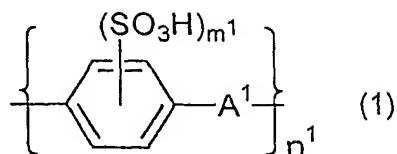
すなわち本発明の第1の発明は、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、濃硫酸中で測定した対数粘度が0.25から10dl/gの範囲にあるという条件またはメタンスルホン酸溶液中で測定した対数粘度が0.1から50dl/gの範囲にあるという条件のいずれかを満たすポリベンザゾール系化合物である。

また、本発明の第2の発明は、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、ベンザゾール系結合ユニットはランダム重合および／または交互的重合により結合しており、濃硫酸中で測定した対数粘度が0.25から10dl/gの範囲にあるという条件またはメタンスルホン酸溶液中で測定した対数粘度が0.1から50dl/gの範囲にあるという条件のいずれかを満たすことを特徴とする第1の発明のポリベンザゾール系化合物である。

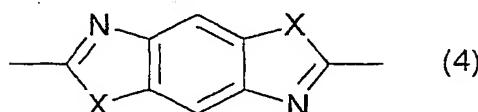
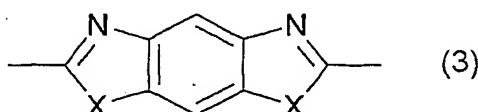
さらに、本発明の第3の発明は、80°C、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.01から1.0S/cmの範囲にあることを特徴とする第1の発明のポリベンザゾール系化合物である。

また、本発明の第4の発明は、ベンズオキサゾール系結合ユニットおよび／またはベンズチアゾール系結合ユニットを含み、分子中に少なくとも1個のスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、メタンスルホン酸溶液中で測定した対数粘度が0.1から50dl/gの範囲にあり、80°C、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.3から1.0S/cmの範囲にあることを特徴とする第3の発明のポリベンザゾール系化合物である。

また、本発明の第5の発明は、下記の式(1)と式(2)で表わされる結合ユニットをn¹:(1-n¹)のモル比で構成要素として含み、該モル比は0.5≤n¹≤1.0の式を満たすことを特徴とする第4の発明のポリベンザゾール系化合物である。



ここで、式（1）および式（2）においては、 m^1 は1から4の整数を表わし、 B^1 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^1 および A^2 は下記の式（3）または式（4）のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。また、 A^1 および A^2 は同一であっても異なっていてもよい。



ここで、式(3)および式(4)においては、XはS原子またはO原子のいずれかを表わす。

さらに、本発明の第6の発明は、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、80°C、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.001から1.0S/cmの範囲にあることを特徴とする第1の発明のポリベンザゾール系化合物である。

15 また、本発明の第7の発明は、ベンズオキサゾール系結合ユニットおよびホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、80°C、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.01から1.0S/cmの範囲にあることを特徴とする第1の発明のポリベンザゾール系化合物である。

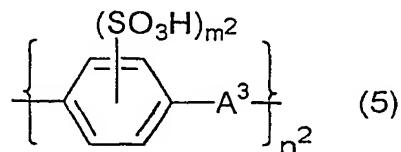
さらに、本発明の第8の発明は、ベンズイミダゾール系結合ユニットを含み、

170°C条件下におけるN-メチルピロリドンへの溶解度が5% (w/w) 以上であり、濃硫酸中で測定した対数粘度が0.25から10dl/gの範囲であることを特徴とする第1の発明のポリベンザゾール系化合物である。

そして、本発明の第9の発明は、ベンズオキサゾール系結合ユニットを含み、

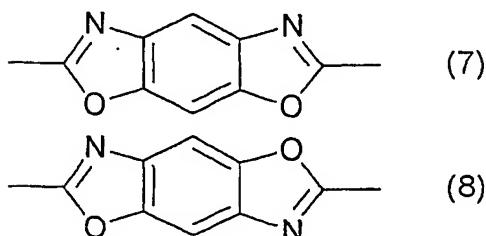
分子中に少なくとも1個のスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、メタンスルホン酸溶液中で測定した対数粘度が0.1から5.0dl/gの範囲にあり、40°C条件下でのジメチルスルホキシドへの溶解度が1% (w/w) 以上であることを特徴とする第1の発明のポリベンザゾール系化合物である。

10 また、本発明の第10の発明は、下記の式(5)と式(6)で表わされる結合
ユニットを $n^2 : (1 - n^2)$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は 0.8
 $5 \leq n^2 \leq 1.0$ の式を満たし、全スルホン酸基のうちアルカリ金属塩の形であ
るスルホン酸基は 0 から 15 モル%の範囲であることを特徴とする第9の発明の
ポリベンザゾール系化合物である。



$$15 \quad \left\{ -B^2 - A^4 \right\}_{1-n^2} \quad (6)$$

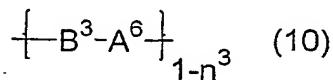
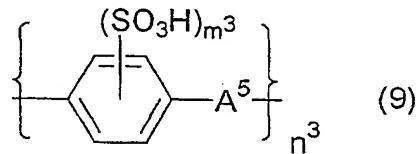
ここで、式(5)および式(6)においては、 m^2 は1から4の整数を表わし、
 B²は2価の芳香族結合ユニットを表わし、A³およびA⁴は下記の式(7)または
 式(8)のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。また、A³およびA⁴は同一
 であっても異なっていてもよい。



また、本発明の第1.1の発明は、80°C、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.001から1.0S/cmの範囲にあることを特徴とする第8の発明のポリベンザゾール系化合物である。

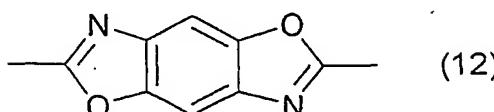
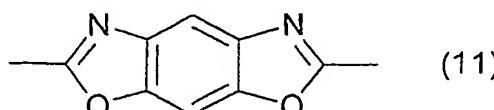
5 さらに、本発明の第1.2の発明は、ベンズオキサゾール系結合ユニットおよびスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、ポリベンザゾール系化合物であって、40°C条件下でのジメチルスルホキシドへの溶解度が1% (w/w) 以上であることを特徴とする第4の発明のポリベンザゾール系化合物である。

10 そして、本発明の第1.3の発明は、下記の式(9)と式(10)で表わされる結合ユニットを n^3 : $(1 - n^3)$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.85 \leq n^3 \leq 1.0$ の式を満たし、全スルホン酸基のうちアルカリ金属塩の形であるスルホン酸基は0~10モル%の範囲であることを特徴とする第1.2の発明のポリベンザゾール系化合物である。



15

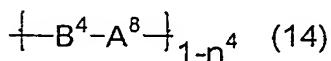
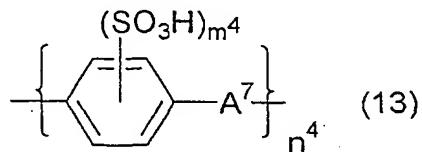
ここで、式(9)および式(10)においては、 m^3 は1から4の整数を表わし、 B^3 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^5 および A^6 は下記の式(11)または式(12)のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。また、 A^5 および A^6 は同一であっても異なっていてもよい。



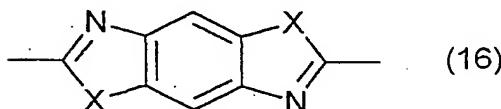
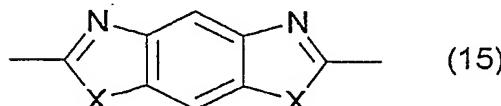
20

また、本発明の第14の発明は、分子中に 1.5 meq/g 以上のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有し、 25°C の水に 72 時間浸漬した際の質量の減少が 0 から 5% (w/w) の範囲であることを特徴とする第1の発明のポリベンザゾール系化合物である。

5 また、本発明の第15の発明は、下記の式(13)と式(14)で表わされる
 結合ユニットを $n^4 : (1 - n^4)$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.4 \leq n^4 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする第14の発明のポリベンザゾール系化合物である。



ここで、式(13)および式(14)においては、 m^4 は1から4の整数を表わし、 B^4 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^7 および A^8 は下記の式(15)または式(16)のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。また、 A^7 および A^8 は同一であっても異なっていてもよい。

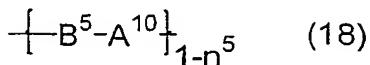
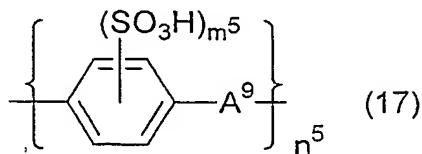


15 ここで、式(15)および式(16)においては、XはS原子またはO原子の
いずれかを表わす。

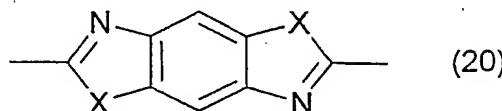
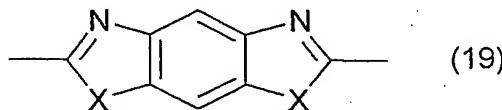
そして、本発明の第16の発明は、分子中に1.5 meq/g以上のスルホン酸基を有し、25℃の水に72時間浸漬した際の質量の減少が0から5% (w/w) の範囲であることを特徴とする第5の発明のポリベンザゾール系化合物である。

さらに、本発明の第17の発明は、分子中に2.5 meq./g 以上のスルホン酸基および/またはホスホン酸基を有し、25°Cの水に72時間浸漬した際の質量の減少が0から5% (w/w) の範囲であり、40°C条件下でのジメチルスルホキシドへの溶解度が1% (w/w) 以上であることを特徴とする第1の発明のポリベンザゾール系化合物である。

また、本発明の第18の発明は、下記の式(17)と式(18)で表わされる結合ユニットを n^5 : $(1-n^5)$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.85 \leq n^5 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする第17の発明のポリベンザール系化合物である。



ここで、式(17)および式(18)においては、 m^5 は1から4の整数を表わし、 B^5 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^9 および A^{10} は下記の式(19)または式(20)のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。また、 A^9 および A^{10} は同一であっても異なっていてもよい。



ここで、式(19)および式(20)においては、XはS原子またはO原子のいずれかを表わす。

さらに、本発明の第19の発明は、80°C、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより

求められる導電率が、0.3から1.0 S/cmの範囲にあることを特徴とする第18の発明のポリベンザゾール系化合物である。

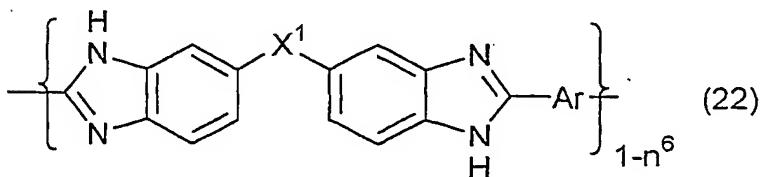
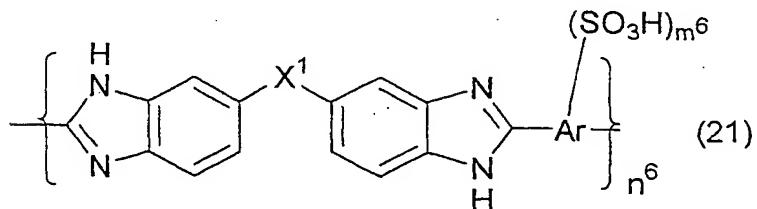
そして、本発明の第20の発明は、熱質量測定において、200°C昇温時点の質量を基準とした場合に3%質量減少温度が370から550°Cの範囲であることを特徴とする第3の発明のポリベンザゾール系化合物である。

また、本発明の第21の発明は、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、熱質量測定において、200°C昇温時点の質量を基準とした場合に3%質量減少温度が400から550°Cの範囲であることを特徴とする第1の発明のポリベンザゾール系化合物である。

また、本発明の第22の発明は、170°C条件下におけるN-メチルピロリドンへの溶解度が5% (w/w) 以上であることを特徴とする第21の発明のポリベンザゾール系化合物である。

そして、本発明の第23の発明は、80°C、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.001から1.0 S/cmの範囲にあることを特徴とする第22の発明のポリベンザゾール系化合物である。

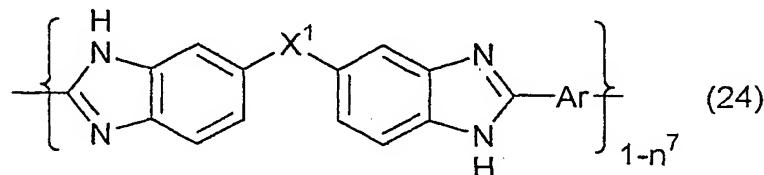
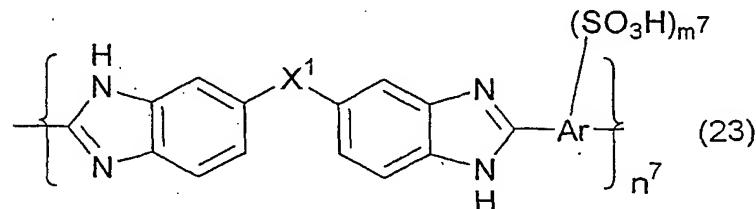
また、本発明の第24の発明は、下記の式(21)と式(22)で表わされる結合ユニットをn⁶: (1-n⁶) のモル比で構成要素として含み、該モル比は0.2≤n⁶≤1.0の式を満たすことを特徴とする第1の発明のポリベンザゾール系化合物である。



ここで、式(21)および式(22)においては、m⁶は1から4の整数を表

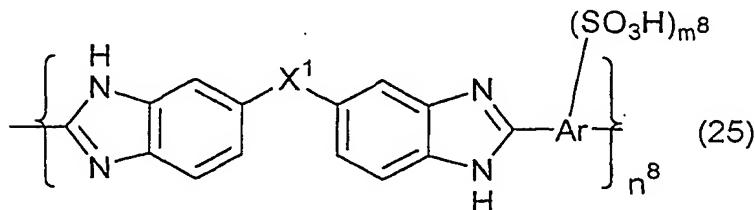
わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、X¹は—O—、—SO₂—、—C(H₃)₂—、—C(CF₃)₂—、—OPhO—よりなる群から選ばれる一種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わすものとする。

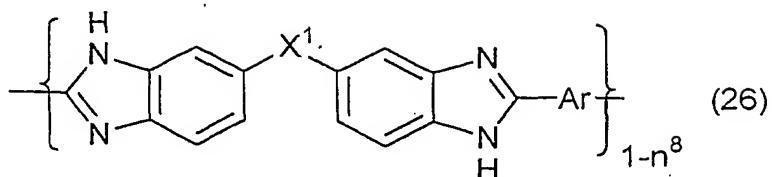
さらに、本発明の第25の発明は、下記の式(23)と式(24)で表わされる結合ユニットをn⁷:(1-n⁷)のモル比で構成要素として含み、該モル比は0.2≤n⁷≤1.0の式を満たすことを特徴とする第3の発明のポリベンザール系化合物である。



ここで、式(23)および式(24)においては、m⁷は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、X¹は—O—、—SO₂—、—C(H₃)₂—、—C(CF₃)₂—、—OPhO—よりなる群から選ばれる一種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わすものとする。

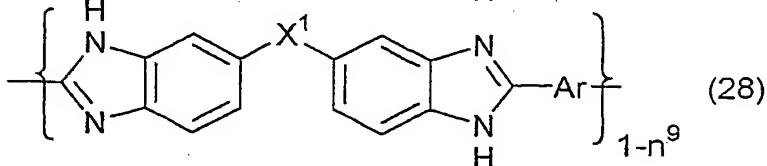
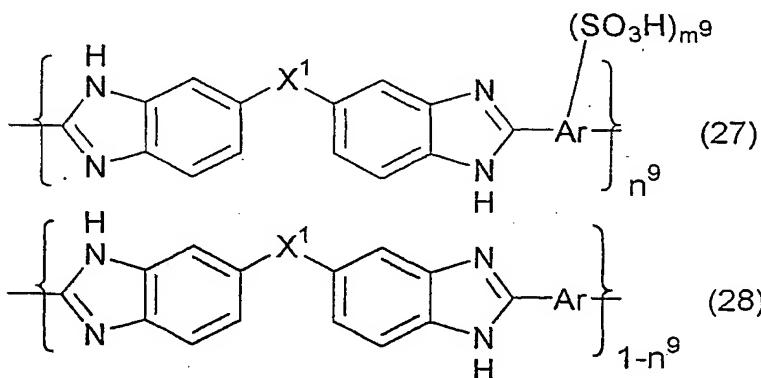
そして、本発明の第26の発明は、下記の式(25)と式(26)で表わされる結合ユニットをn⁸:(1-n⁸)のモル比で構成要素として含み、該モル比は0.2≤n⁸≤1.0の式を満たすことを特徴とする第8の発明のポリベンザール系化合物である。





ここで、式(25)および式(26)においては、 m^8 は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、 X^1 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(C_6H_5)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わすものとする。

また、本発明の第27の発明は、下記の式(27)と式(28)で表わされる結合ユニットを n^9 ： $(1-n^9)$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.2 \leq n^9 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする第11の発明のポリベンザール系化合物である。

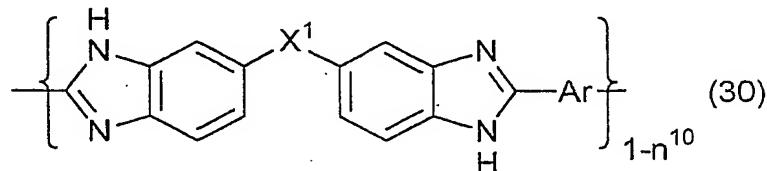
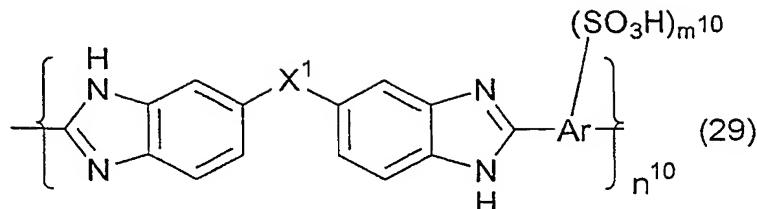


10

ここで、式(27)および式(28)においては、 m^9 は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、 X^1 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(C_6H_5)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わすものとする。

15

そして、本発明の第28の発明は、下記の式(29)と式(30)で表わされる結合ユニットを n^{10} ： $(1-n^{10})$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.2 \leq n^{10} \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする第20の発明のポリベンザール系化合物である。



ここで、式(29)および式(30)においては、 m^{10} は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、 X^1 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わすものとする。

また、本発明の第29の発明は、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする第1の発明のポリベンザゾール系化合物である。

10 また、本発明の第30の発明は、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする第6の発明のポリベンザゾール系化合物である。

そして、本発明の第31の発明は、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする第7の発明のポリベンザゾール系化合物である。

また、本発明の第32の発明は、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする第8の発明のポリベンザゾール系化合物である。

さらに、本発明の第33の発明は、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする第11の発明のポリベンザゾール系化合物である。

また、本発明の第34の発明は、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結

合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする第17の発明のポリベンザゾール系化合物である。

さらに、本発明の第35の発明は、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする第21の発明の5 ポリベンザゾール系化合物である。

そして、本発明の第36の発明は、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする第22の発明のポリベンザゾール系化合物である。

また、本発明の第37の発明は、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合10 ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする第23の発明のポリベンザゾール系化合物である。

そして、本発明の第38の発明は、スルホン酸基および／またはホスホン酸基15 を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含む第1から37のいずれかの発明のポリベンザゾール系化合物と、イオン性基を有さないポリベンザゾール化合物とを主要な構成成分として含有する樹脂組成物である。

また、本発明の第39の発明は、第1から37のいずれかの発明のポリベンザゾール系化合物を主要な構成成分として含有する樹脂成形物である。

また、本発明の第40の発明は、第1から37のいずれかの発明のポリベンザゾール系化合物を主要な構成成分として含有する固体高分子電解質膜である。

さらに、本発明の第41の発明は、固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質膜の両面に接合された電極触媒層とを構成要素として含む複合体であって、該固体高分子電解質膜および／または電極触媒層が第1から37のいずれかの発明のポリベンザゾール系化合物を構成成分として含有することを特徴とする固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体である。

そして、本発明の第42の発明は、固体高分子電解質膜および／または電極触媒層の構成成分であるポリベンザゾール系化合物は分子中に2. 5 meq／g以上のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有することを特徴とする第41の発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体である。

また、本発明の第43の発明は、固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質

膜の両面に接合された電極触媒層とをバインダを用いて接着させる工程を含む複合体の製造方法であって、該固体高分子電解質膜および／または電極触媒層は第1から37のいずれかの発明のポリベンザゾール系化合物を構成成分として含有し、該バインダも第1から37のいずれかの発明のポリベンザゾール系化合物を構成成分として含有することを特徴とする固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体の製造方法である。

また、本発明の第44の発明は、固体高分子電解質膜および／または電極触媒層の構成成分であるポリベンザゾール系化合物が分子中に2.5 meq/g以上のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有し、バインダの構成成分であるポリベンザゾール系化合物も分子中に2.5 meq/g以上のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有することを特徴とする第43の発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体の製造方法である。

図面の簡単な説明

15 図1は、TASとSTAから合成されたスルホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物のIRスペクトルを表わす図である。

図2は、TASとSTAから合成されたスルホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物からなる膜のTGAチャートを表わす図である。

20 図3は、TASとTPA/SIA=66/34の組成で合成されたスルホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物のIRスペクトルを表わす図である。

図4は、HABとTPA/SIA=34/66の組成で合成されたスルホン酸基を有するポリベンズオキサゾール系化合物のIRスペクトルを表わす図である。

図5は、DARとSTAから合成されたスルホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物のIRスペクトルを表わす図である。

25 図6は、TASとDCPから合成されたホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物のIRスペクトルを表わす図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物（本明細書において、単に本発明のポリベンザゾール系化合物とも呼称する）は、耐久性だけでなく、加工性やイオン伝導性などにおいても優れた性質を示す新規材料である。このような優れた性質を有するため、本発明のポリベンザゾール系化合物は、燃料電池用の固体高分子電解質膜用材料として好適に使用することができる。

本発明は、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、濃硫酸中で測定した対数粘度が0.25から10dl/gの範囲にあるという条件またはメタノスルホン酸溶液中で測定した対数粘度が0.1から50dl/gの範囲にあるという条件のいずれかを満たすことを特徴とするポリベンザゾール系化合物を基本構造としている。

ここで、本発明のポリベンザゾール系化合物の構成要素であるベンザゾール系結合ユニットや、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットや、スルホン酸基もホスホン酸基も有さない芳香族ジカルボン酸結合ユニットや、その他の結合ユニットは、ランダム重合および／または交互的重合により結合していることが好ましい。また、これらの重合形式は一種に限られず、二種以上の重合形式が同一の化合物中で並存していてもよい。

＜ポリベンザゾール系化合物＞

本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物とは、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物、ポリベンズオキサゾール系化合物、ポリベンズチアゾール系化合物よりなる群から選ばれる一種以上を示すものとする。

これらの化合物を合成する経路は特には限定されないが、通常は化合物中のイミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環を形成し得る芳香族テトラミン類、芳香族ジアミンジオール類、芳香族ジアミンジオール類およびそれらの誘導体よりなる群から選ばれる一種以上の化合物と、芳香族ジカルボン酸およびその誘導体よりなる群から選ばれる一種以上の化合物との反応により合成することができる。

その際、使用する芳香族ジカルボン酸および／またはその誘導体の中に、スル

ホン酸基および/またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸および/またはその誘導体を一部混合して使用することで、得られるポリベンザゾール系化合物中にスルホン酸基および/またはホスホン酸基を導入することができる。このとき、芳香族ジカルボン酸および/またはその誘導体中のスルホン酸基および/またはホスホン酸基は、アルカリ金属などとの塩構造になっていても良い。

＜芳香族テトラミン類、ジアミンジオール類、ジアミンジチオール類＞

本発明におけるスルホン酸基および/またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を合成する際に用いる芳香族テトラミン類、芳香族ジアミンジオール類、芳香族ジアミンジチオール類およびそれらの誘導体としては、特に限定されるものではないが、たとえば、2, 5-ジヒドロキシパラフェニレンジアミン、4, 6-ジヒドロキシメタフェニレンジアミン、2, 5-ジアミノ-1, 4-ベンゼンジンジチオール、4, 6-ジアミノ-1, 3-ベンゼンジンジチオール、2, 5-ジアミノ-3, 6-ジメチル-1, 4-ベンゼンジンジチオール、1, 2, 4, 6-テトラアミノベンゼン、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジフェニルベンゼンジオール、3, 3'-ジメルカプトベンジジン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジフェニルベンゼンジチオール、3, 3'-ジアミノベンジジン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-メルカプトフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニル)エーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)チオエーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)チオエーテル、ビス(4-アミノ-3-メルカプトフェニル)チオエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルチオエーテル、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-メルカプトフェニル)スルホン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ブ

ロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-メルカプトフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メルカプトフェニル)メタン、ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニル)メタン、ビス(3, 4-ジアミノフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-メルカプトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ケトン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ケトン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-メルカプトフェニル)ケトン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニル)ケトン、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)ケトン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、ビス(4-アミノ-3-メルカプトフェノキシ)ベンゼン、ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェノキシ)ベンゼン、ビス(3, 4-ジアミノフェノキシ)ベンゼンなどおよびこれらの誘導体が挙げられる。

これらの芳香族テトラミン類、芳香族ジアミンジオール類、芳香族ジアミンジチオール類の誘導体の具体例としては、塩酸、硫酸、リン酸などの酸との塩などを挙げることができる。また、これらの化合物は単独で使用してもよいが、同時に複数使用することもできる。さらに、これらの化合物は、必要に応じて塩化すず(II)や亜リン酸化合物などの公知の酸化防止剤を含んでいてもよい。

25 <スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸>

本発明のスルホン酸基および/またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を合成する際に用いるスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸およびその誘導体としては、特に限定されるものではなく、芳香族ジカルボン酸骨格中に1個から4個のスルホン酸基を有する化合物を好適に使用することができる。

具体例としては、2, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸、3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸、2, 5-ジカルボキシ-1, 4-ベンゼンジスルホン酸、4, 6-ジカルボキシ-1, 3-ベンゼンジスルホン酸、2, 2'-ジスルホ-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸などのスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸およびこれらの誘導体を挙げることができる。

ここで、これらのスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸のスルホン酸誘導体としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩や、アンモニウム塩などをあげることができる。また、これらの化合物は単独で使用してもよいが、同時に複数使用することもできる。さらに、これらの化合物は、必要に応じて塩化

10 すず (I I) や亜リン酸化合物などの公知の酸化防止剤を含んでいてもよい。

本発明のポリベンザゾール系化合物の合成に用いる、スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の純度は、特に限定されるものではないが、98%以上が好ましく、99%以上がより好ましい。スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸を原料として重合されたポリベンザゾール系化合物は、スルホン酸基およびホスホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸を原料として用いた場合に比べて、重合度が低くなる傾向が見られるため、スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸はできるだけ純度が高いものを用いることが好ましい。すなわち、芳香族ジカルボン酸の純度が98%未満の場合には、得られるポリベンザゾール系化合物の重合度が低下して固体高分子電解質の材料として適さないものとなる傾向がある。

20 上記のスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸はそれら単独だけで使用してもよいが、スルホン酸基およびホスホン酸基を含有しない芳香族ジカルボン酸とともに共重合反応することにより、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物の合成に用いてもよい。スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸とともに使用できるスルホン酸基およびホスホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸としては、特に限定されるものではないが、たとえば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ターフェニルジカルボン酸、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどのポリエステル原料として報告されている一般的な芳香

族ジカルボン酸を使用することができる。

また、これらの化合物は単独で使用してもよいが、同時に複数使用することもできる。さらに、これらの化合物は、必要に応じて塩化すず（II）や亜リン酸化合物などの公知の酸化防止剤を含んでいてもよい。

5 本発明のポリベンザゾール系化合物の合成において、スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸とともにスルホン酸基およびホスホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸を使用する場合、全芳香族ジカルボン酸中におけるスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の含有率を20モル%以上となるように配合することで、本発明のポリベンザゾール系化合物がスルホン酸基を有することによる優れた効果を明確にすることができます。また、本発明のポリベンザゾール系化合物がスルホン酸基を有することによるきわだった効果を引き出すためには、スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の含有率を50モル%以上となるように配合することがさらに好ましい。スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の含有率が20モル%未満の場合には、本発明のポリベンザゾール系化合物の導電率が低下して10 固体高分子電解質の材料として適さないものとなる傾向がある。

15

＜ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸＞

本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を合成する際に用いるホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸およびその誘導体としては、特に限定されるものではなく、芳香族ジカルボン酸骨格中に1個から4個のホスホン酸基を有する化合物を好適に使用することができる。20 具体例としては、2, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2, 5-ビスホスホノテレフタル酸、などのホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸およびこれらの誘導体を挙げることができる。

ここで、これらのホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸のホスホン酸誘導25 体としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩や、アンモニウム塩などをあげることができる。また、これらの化合物は単独で使用してもよいが、同時に複数使用することもできる。さらに、これらの化合物は、必要に応じて塩化すず（II）や亜リン酸化合物などの公知の酸化防止剤を含んでいてもよい。

そして、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の構造はこれらに限定され

ることはないが、ここに示したようなフェニルホスホン酸基型のホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸が好ましい。

本発明のポリベンザゾール系化合物の合成に用いる、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の純度は特に限定されるものではないが、97%以上が好ましく、98%以上がより好ましい。ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸を原料として重合されたポリベンザゾール系化合物は、スルホン酸基およびホスホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸を原料として用いた場合に比べて、重合度が低くなる傾向が見られるため、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸はできるだけ純度が高いものを用いることが好ましい。すなわち、芳香族ジカルボン酸の純度が97%未満の場合には、得られるポリベンザゾール系化合物の重合度が低下して固体高分子電解質の材料として適さないものとなる傾向がある。

上記のホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸はそれら単独だけで使用してもよいが、スルホン酸基およびホスホン酸基を含有しない芳香族ジカルボン酸とともに共重合反応することにより、本発明のスルホン酸基および/またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物の合成に用いてもよい。ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸とともに使用できるスルホン酸基およびホスホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸としては、特に限定されるものではないが、たとえば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ターフェニルジカルボン酸、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどのポリエステル原料として報告されている一般的な芳香族ジカルボン酸を使用することができる。

また、これらの化合物は単独で使用してもよいが、同時に複数使用することもできる。さらに、これらの化合物は、必要に応じて塩化すず(II)や亜リン酸化合物などの公知の酸化防止剤を含んでいてもよい。

本発明のポリベンザゾール系化合物の合成において、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸とともにスルホン酸基およびホスホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸を使用する場合、全芳香族ジカルボン酸中におけるホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の含有率を20モル%以上となるように配合することで、

本発明のポリベンザゾール系化合物がホスホン酸基を有することによる優れた効果を明確にすることができる。また、本発明のポリベンザゾール系化合物がホスホン酸基を有することによるきわだった効果を引き出すためには、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の含有率を 50 モル%以上となるように配合することがさらに好ましい。ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の含有率が 20 モル%未満の場合には、本発明のポリベンザゾール系化合物の導電率が低下して固体高分子電解質の材料として適さないものとなる傾向がある。

ここで、上記のスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸およびホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸は、それら単独だけで使用してもよいが、両者を共重合反応することにより、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物の合成に用いてもよい。

また、このとき、上記のスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸およびホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸は、それら両者だけで使用してもよいが、スルホン酸基およびホスホン酸基を含有しない芳香族ジカルボン酸とともに共重合反応することにより、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物の合成に用いてもよい。

＜ポリベンザゾール系化合物の合成法＞

上述の芳香族テトラミン類、芳香族ジアミンジオール類、芳香族ジアミンジチオール類およびそれらの誘導体よりなる群から選ばれる一種以上の化合物と、芳香族ジカルボン酸およびその誘導体よりなる群から選ばれる一種以上の化合物と（以下、併せて単に原料モノマーと呼称する）を用いて、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を合成する方法は、特に限定されるものではないが、たとえば、J. F. Wolfe, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd Ed., Vol. 11, P. 601(1988) に記載されるようなポリリン酸を溶媒とする脱水、環化重合により合成することができる。また、ポリリン酸のかわりにメタンスルホン酸／五酸化リン混合溶媒系を用いた同様の機構による重合を適用することもできる。なお、熱安定性の高いポリベンザゾール系化合物を合成するには、一般によく使用されるポリリン酸を用いた重合が好ましい。

さらに、本発明のポリベンザゾール系化合物としてポリベンゾイミダゾール系化合物を得るには、たとえば、適当な有機溶媒中や混合原料モノマー融体の形での反応でポリアミド構造などを有する前駆体ポリマーを合成しておき、その後の適当な熱処理などによる環化反応で目的のポリイミダゾール構造に変換する方法なども使用することができる。

また、本発明のポリベンザゾール系化合物を合成する際の反応時間は、個々の原料モノマーの組み合わせにより最適な反応時間があるので一概には規定できないが、従来報告されているような長時間をかけた反応では、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸などの原料モノマーを含む系では、得られたポリベンザゾール系化合物の熱安定性が低下してしまう場合もあり、この場合には反応時間を本発明の効果の得られる範囲で短くすることが好ましい。このように反応時間を短くすることにより、スルホン酸基の量が多いポリベンザゾール系化合物も熱安定性の高い状態で得ることができる。

そして、本発明のポリベンザゾール系化合物を合成する際の反応温度は、個々の原料モノマーの組み合わせにより最適な反応温度があるので一概には規定できないが、従来報告されているような高温による反応では、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸などの原料モノマーを含む系では、得られたポリベンザゾール系化合物へのスルホン酸基および／またはホスホン酸基の導入量の制御が不能となる場合もあり、この場合には反応温度を本発明の効果の得られる範囲で低くすることが好ましい。このように反応温度を低くすることにより、スルホン酸基の量が多いポリベンザゾール系化合物へのスルホン酸基および／またはホスホン酸基の導入量の制御を可能とすることができます。

また、本発明のポリベンザゾール系化合物の合成後においては繰り返し単位を構成することになる原料モノマーが複数の種類からなる場合には、該繰返し単位同士はランダム重合および／または交互的重合により結合していることで、高分子電解質膜の材料として安定した性能を示す特徴を持つ。

ここで、本発明のポリベンザゾール系化合物をランダム重合および／または交互的重合の重合形式により合成するには、すべてのモノマー原料を重合初期から当量性を合わせた配合割合で仕込んでおく方法で作ることが好ましい。

なお、ポリベンザゾール系化合物をランダム重合や交互的重合ではなくブロッ
ク重合により合成することもできるが、その際には、当量性をずらした配合割合
のモノマー原料の仕込み条件で第一成分のオリゴマーを合成し、さらにモノマー
原料を追加して第二成分も含めて当量性が合う形に配合割合を調整した上で重合
を行なうことが好ましい。

5 <ポリベンザゾール系化合物の分子量および対数粘度>

本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール
系化合物の分子量は、特に限定されるものではないが、1,000以上であるこ
とが好ましく、3,000以上であればより好ましい。また、この分子量は1,
10 000,000以下であることが好ましく、200,000以下であればより好
ましい。この分子量が1,000未満の場合には、粘度の低下によりポリベンザ
ゾール系化合物から良好な性質を備えた成形物を得ることが困難となる。また、
この分子量が1,000,000を超えると粘度の上昇によりポリベンザゾール
系化合物を成形することが困難になる。

15 また、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザ
ゾール系化合物の分子量は、実質的には濃硫酸中で測定した場合の対数粘度で評
価することができる。そして、この対数粘度は0.25以上であることが好まし
く、特に0.40以上であればより好ましい。また、この対数粘度は1.0以下で
あることが好ましく、特に8以下であればより好ましい。

20 この対数粘度が0.25未満の場合には、粘度の低下によりポリベンザゾール
系化合物から良好な性質を備えた成形物を得ることが困難となる。また、この分
子量が1.0を超えると粘度の上昇によりポリベンザゾール系化合物を成形するこ
とが困難になる。

さらに、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベン
25 ザゾール系化合物の分子量は、実質的にはメタンスルホン酸中で測定した場合の
対数粘度でも評価することができる。そして、この対数粘度は0.1以上である
ことが好ましく、特に0.3以上であればより好ましい。また、この対数粘度は
5.0以下であることが好ましく、特に3.0以下であればより好ましい。

この対数粘度が0.1未満の場合には、粘度の低下によりポリベンザゾール系

化合物から良好な性質を備えた成形物を得ることが困難となる。また、この分子量が50を超えると粘度の上昇によりポリベンザゾール系化合物を成形することが困難になる。

＜ポリベンザゾール系化合物の導電率＞

5 本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物の特徴のひとつは、優れたイオン伝導性を有することであり、特にスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを構成要素として含むポリベンザゾール系化合物（本明細書において、単にスルホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物とも呼称する）はさらに一層優れたイオン伝導性を示す。

10 本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、後述する測定方法を用いて導電率を測定した場合（以下、導電率は同様の測定方法で測定するものとする）、80°C、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率（以下、単に導電率と呼称する）が、0.01S/cm以上であることが好ましく、0.02S/cm以上であればより好ましい。また、この導電率は1.0S/cm以下であることが好ましく、0.90S/cm以下であればより好ましい。

15 この導電率が0.01S/cm未満の場合には燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料として使用した場合十分なイオン伝導性を得られない傾向があり、

20 この導電率が1.0S/cmを超えるようにするには過大な量のスルホン酸基および／またはスルホン酸基を該ポリベンザゾール化合物に導入せねばならず、その結果燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料として使用した場合十分な耐久性が得られない傾向がある。

＜スルホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物＞

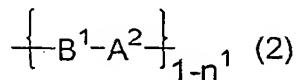
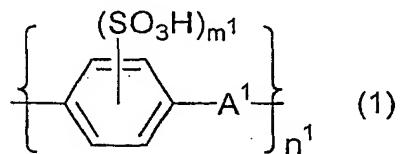
25 また、本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、ベンズオキサゾール系結合ユニットおよび／またはベンズチアゾール系結合ユニットを含み、かつ、スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸ユニットを含み、かつ、導電率が0.02S/cm以上であればより好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料とし

てより好適に使用可能なものとなる。

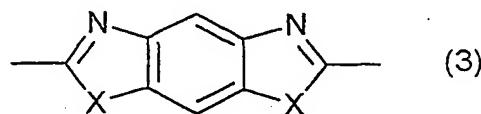
さらに、本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、ベンズオキサゾール系結合ユニットおよび／またはベンズチアゾール系結合ユニットを含み、かつ、分子中に少なくとも1個以上のスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、かつ、メタンスルホン酸溶液で測定した対数粘度が0.1 d l/g以上であり、導電率が0.3 S/cm以上であればさらに一層好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてさらに好適に使用可能なものとなる。

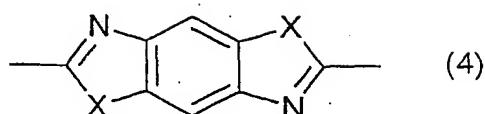
そして、本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、

下記の式(1)と式(2)で表わされる結合ユニットを n^1 : $1-n^1$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.5 \leq n^1 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とするポリベンザゾール系化合物であればより一層好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてより一層好適に使用可能なものとなる。この場合、 n^1 が 0.5 未満の場合には、導電率が低下する傾向があるため好ましくない。



ここで、式(1)および式(2)においては、 m^1 は1から4の整数を表わし、 B^1 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^1 および A^2 は下記の式(3)または式(4)のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。また、 A^1 および A^2 は同一であっても異なっていてもよい。





ここで、式（3）および式（4）においては、XはS原子またはO原子のいずれかを表わす。

また、この場合、式（1）において、スルホン酸基の一部は、導電率が本発明における好ましい範囲である限りにおいて、一部がアルカリ金属などの塩の形であってもよい。式（1）における2価の芳香族結合ユニットB¹としては、特に限定されるものではないが、たとえば、p-フェニレン基、m-フェニレン基、ナフタレン基、ジフェニレンエーテル基、ジフェニレンスルホン基、ビフェニレン基、ターフェニル基、2, 2-ビス（4-カルボキシフェニレン）ヘキサフルオロプロパン基などを挙げることができる。

また、これらの2価の芳香族結合ユニットの中でもp-フェニレン基が特に好ましい。また、A¹及びA²は同一であることが好ましく、上記の式（3）で表される構造であればさらに好ましい。

加えて、この場合、n¹は0.75以上であればより好ましい。また、m¹は1.5または2であればさらに好ましい。これらの条件を満たせば、本発明のポリベンザゾール系化合物は、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてさらに一段と好適に使用可能なものとなる。

＜ホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物＞

また、本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを構成要素として含むポリベンザゾール系化合物（本明細書において、単にホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物とも呼称する）であり、かつ、導電率が0.001S/cm以上であるという条件を満たすことによっても一層好ましいものとなる。この場合においても、本発明のポリベンザゾール系化合物は、優れたイオン伝導性を有することとなり、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料として一層好適に使用可能なものとなる。

この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物に導入し得るホスホン酸基とし

ては、特に限定されるものではないが、たとえば、2, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2, 5-ビスホスホノテレフタル酸、などのホスホン酸を有する芳香族ジカルボン酸およびこれらの誘導体からなる原料モノマーを用いることにより、ポリベンザゾール系化合物に導入し得るホスホン酸基が挙げられる。また、ホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物のホスホン酸基の構造は、特に限定されるものではないが、ここに示したようなフェニルホスホン酸基型のものが好ましい。

また、本発明のホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物は、ベンズオキサゾール系結合ユニットを主要な構成要素として含み、かつ、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、かつ、導電率が0. 01 S/cm以上であればより一層好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてより一層好適に使用可能なものとなる。

なお、本発明のホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物は、フッ素原子を含有しないことが好ましい。本発明のホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物は、フッ素原子を含有しなくとも優れた耐久性、耐熱性、耐水性および機械強度を示し得るからであり、また、フッ素原子を含有することは、製造工程を煩雑にする傾向があり、製造コストの面でも不利となる傾向があるからである。さらに、フッ素原子を含有するとメタノールに対する耐性が低下する傾向があり、燃料電池用固体電解質膜としては不利となる傾向がある。なお、下記の本発明のホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物においても同様に、フッ素原子を含有しないことが好ましい。

＜有機溶媒への溶解度＞

本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、ポリイミダゾール系結合ユニットを構成要素として含み、かつ、スルホン酸基および/またはホスホン基酸を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含むポリベンザゾール系化合物（本明細書において、単にスルホン酸基および/またはホスホン基酸を有するポリイミダゾール化合物とも呼称する）であり、かつ、N-メチルピロリドン（本明細書において、単にNMPとも略称する）への溶解度が5%（w

／w) 以上であり、濃硫酸中で測定した対数粘度が 0.25 d 1/g 以上であるという条件を満たすことにより一段と好ましいものとなる。

ここで、ポリベンザゾール系化合物は一般に溶解性が低く、強酸性溶媒にしか溶解しない場合も多い。そして、固体高分子電解質膜を製造する場合、強酸性溶
5 液からの湿式法で膜を作ると、膜構造が不均一になりやすく、安定した性能を維持する固体高分子電解質膜を製造することが難しい。一方、ポリベンザゾール系化合物がNMPを始めとする有機溶媒に可溶性の場合は、乾式法で製膜することができ、均質で、長期にわたり安定した膜性能を示す固体高分子電解質膜を比較的容易に製造することができる。

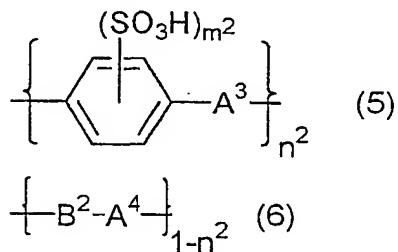
10 よって、この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、NMPへの溶解性に優れるため、成形性およびイオン伝導性に優れる高分子材料であると言え、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料として一段と好適に使用可能なものとなる。なお、本発明のポリベンザゾール系化合物のNMPへの溶解度が 5% (w
15 /w) 未満の場合は、所望の厚みの固体高分子電解質膜を得るために多量の溶媒を必要とするため、膜の均一性が損なわれやすい傾向がある。

また、本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、ベンズオキサゾール系結合ユニットを構成要素として含むポリベンザゾール系化合物（本明細書において、単にポリベンズオキサゾール系化合物とも呼称する）であって、分子中に少なくとも 1 個以上のスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを構成要素として含み、かつ、メタンスルホン酸溶液中で測定した対数粘度が 0.1 d 1/g 以上であり、40°Cでのジメチルスルホキシドへの溶解度が 1% (w/w) 以上であるという条件を満たせばさらに一段と好ましい。

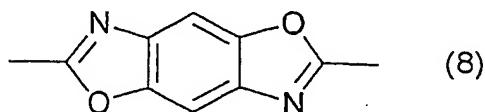
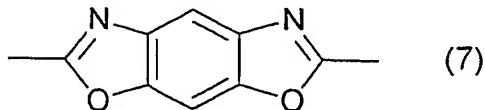
ここで、ジメチルスルホキシドは様々な物質を溶解でき、かつ乾燥によって比較的容易に除去できるため、高分子材料を加工する際に用いるのに適した溶媒の一種である。よって、本発明のポリベンザゾール系化合物が 40°C 条件下においてジメチルスルホキシドに対して 1% (w/w) 以上の溶解度があれば、40°C 付近の比較的低温の条件下でゆっくりと乾燥することができ、均質性のある緻密な固体高分子電解質膜を得ることができる。また、本発明のポリベンザゾール系化合物の 40°C でのジメチルスルホキシドへの溶解度が 1% (w/w) 未満の場

合は、所望の厚みの固体高分子電解質膜を得るために多量の溶媒を必要とするため、膜の均一性が損なわれやすい傾向がある。また、40℃よりも高温の条件下で本発明のポリベンザゾール系化合物がジメチルスルホキシドに対して溶解したとしても、溶解中にポリベンザゾール系化合物の分解などが起こる傾向があるため好ましくない。

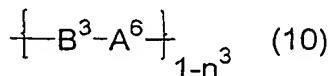
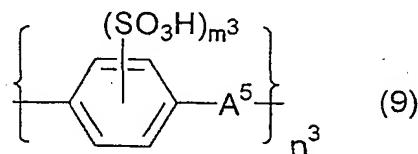
そして、本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、下記の式(5)と式(6)で表わされる結合ユニットを n^2 : $(1 - n^2)$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.85 \leq n^2 \leq 1.0$ の式を満たし、全スルホン酸基のうちアルカリ金属塩の形であるスルホン酸基は15モル%以下であるポリベンズオキサゾールであるという条件を満たせば、さらに一段と好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、ジメチルスルホキシドへ優れた溶解性を示すことになるため、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてより一層好適に使用可能なものとなる。



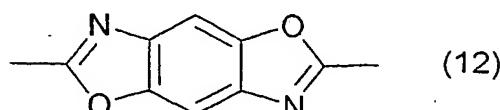
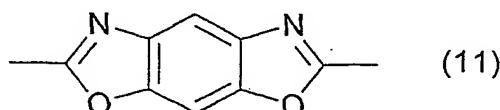
15 ここで、式(5)および式(6)においては、 m^2 は1から4の整数を表わし、
 B^2 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^3 および A^4 は下記の式(7)または
式(8)のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。また、 A^3 および A^4 は同一
であっても異なっていてもよい。



そして、本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、下記の式(9)と式(10)で表わされる結合ユニットを n^3 :($1-n^3$)のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.85 \leq n^3 \leq 1.0$ の式を満たし、全スルホン酸基のうちアルカリ金属塩の形であるスルホン酸基は10モル%以下であるという条件を満たせば、さらに一段と好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、ジメチルスルホキシドへ優れた溶解性を示すことになるため、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてより一層好適に使用可能なものとなる。



ここで、式(9)および式(10)においては、 m^3 は1から4の整数を表わし、 B^3 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^5 および A^6 は下記の式(11)または式(12)のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。また、 A^5 および A^6 は同一であっても異なっていてもよい。



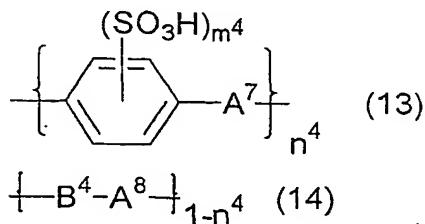
また、この場合、上述のジメチルスルホキシドへの溶解性に優れたスルホン酸基を有するポリベンズオキサゾール系化合物が、上記の基本的特性に加えて、導電率が 0.3 S/cm 以上であるという条件を満たせば、加工性とイオン伝導性とに特に優れたポリベンザゾール系化合物となるため、さらに一層好ましいものとなる。

＜水浸漬による質量減少＞

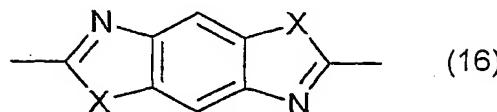
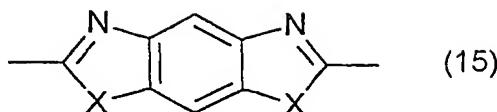
本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、分子中に
 1. 5 meq/g 以上のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有し、2
 5°Cの水に72時間浸漬した際の質量の減少（本明細書において、単に水浸漬に
 よる質量減少とも呼称する）が5%以下であればさらに一層好ましい。この場合、
 本発明のポリベンザゾール系化合物は、水浸漬による質量減少が5%以下である
 ことにより、ポリベンザゾール系化合物の溶解や膨潤による物性低下がなく、燃
 料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてより一層好適に使用可能なもの
 となる。

また、本発明のポリベンザゾール系化合物に低分子成分が含まれる場合には、低分子成分は水溶性が大きいため、あらかじめ本発明のポリベンザゾール系化合物を水中で再沈して低分子成分を除去しておくことも有用である。

そして、上述の水浸漬による質量減少が小さいことを特徴とする本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、下記の式(13)と式(14)で表わされる結合ユニットを n^4 : $(1 - n^4)$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.4 \leq n^4 \leq 1.0$ の式を満たすポリベンザゾール系化合物であれば、より一層好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、耐水性に特に優れるため、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてさらに一段と好適に使用可能なものとなる。



ここで、式(13)および式(14)においては、 m^4 は1から4の整数を表わし、 B^4 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^7 および A^8 は下記の式(15)または式(16)のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。また、 A^7 および A^8 は同一であっても異なっていてもよい。



ここで、式(15)および式(16)においては、XはS原子またはO原子のいずれかを表わす。

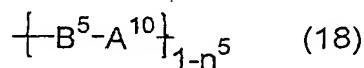
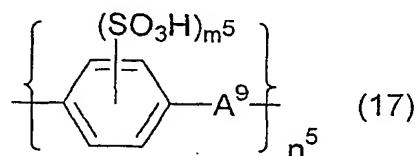
そして、上述の水浸漬による質量減少が小さいことを特徴とする本発明のポリベンザゾール系化合物は、上述の基本的特性に加えて、スルホン酸基を有するポリベンズオキサゾール系および/またはポリベンズチアゾール系化合物であり、導電率が0.3 S/cm以上であるという条件を満たせば、より一段と好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、水浸漬による質量減少が小さく、同時に導電率も高いため、耐水性とイオン伝導性とに特に優れたポリベンザゾール系化合物と言うことができ、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてより一層好適に使用可能なものとなる。

また、上述の水浸漬による質量減少が小さいことを特徴とする本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、分子中に1.5 meq/g以上のスルホン酸基を有することが好ましく、分子中に2.5 meq/g以上のスルホン酸基を有すればより一層好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、水浸漬による質量減少が小さく、同時に導電率も高いため、耐水性とイオン伝導性とに特に優れたポリベンザゾール系化合物と言うことができ、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてより一層好適に使用可能なものとなる。

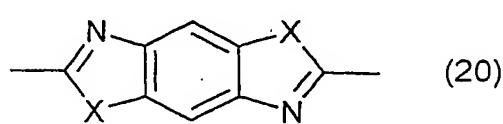
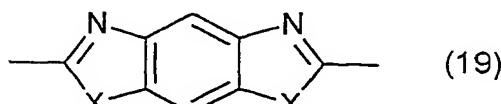
さらに、上述の水浸漬による質量減少が小さいことを特徴とする本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、分子中に2.5 meq/g以上のスルホン酸基および/またはホスホン酸基を含有し、25°Cの水浸漬による質量減少が5% (w/w) 以下であり、40°C条件下でのジメチルスルホキシドへの溶解度が1% (w/w) 以上であればさらに一段と好ましい。

この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、加工性と耐水性とに特に優れたポリベンザゾール系化合物と言うことができ、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてより一層好適に使用可能なものとなる。なお、これらのポリベンザゾール系化合物の中でも、分子中に 2.5 meq/g 以上のスルホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物が特に好ましい。

そして、上述の耐水性とジメチルスルホキシドへの溶解性を兼ね備えた本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、下記の式 (17) と式 (18) で表わされる結合ユニットを n^5 : $(1 - n^5)$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.85 \leq n^5 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする請求項 20 に記載のポリベンザゾール系化合物であれば、より一層好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、加工性と耐水性に特に優れるため、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてさらに一段と好適に使用可能なものとなる。



ここで、式 (17) および式 (18) においては、 m^5 は 1 から 4 の整数を表わし、 B^5 は 2 倍の芳香族結合ユニットを表わし、 A^9 および A^{10} は下記の式 (19) または式 (20) のいずれかの 2 倍の結合ユニットを表わす。また、 A^9 および A^{10} は同一であっても異なっていてもよい。



ここで、式 (19) および式 (20) においては、 X は S 原子または O 原子の

いいずれかを表わす。

また、上述の耐水性とジメチルスルホキシドへの溶解性を兼ね備えた本発明のポリベンザゾール系化合物の中でも、導電率が、0.3 S/cm以上であるポリベンザゾール系化合物は、加工性と耐水性に加えイオン伝導性においても優れた性能を示すポリベンザゾール系化合物であり、さらに一段と好ましい。

5 <熱による質量減少>

一般に、芳香族環に結合したスルホン酸基および／またはホスホン酸基は、熱による脱スルホン酸反応および／または脱ホスホン酸反応がおこりやすい。そのため、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ポリマーは熱安定性に劣るものが多い。

10 また、一般に、イオン伝導性はポリマー中のスルホン酸基および／またはホスホン酸基の量が多いほど高い値を示すが、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリマーにおいては熱分解はスルホン酸基および／またはホスホン酸基の脱離反応で開始するので、スルホン酸基および／またはホスホン酸基の量が多いほど熱分解温度は低下する。現在までのところ、公知の技術でこの問題を十分満足のいく水準で解決できる技術は開示されていないため、固体高分子電解質膜の材料となり得る、イオン伝導性と耐熱性の面でともに優れた高分子材料を得ることが、本技術分野においては未解決の課題として現存している。

一方、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物は熱安定性に優れていることが特徴である。すなわち、本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、導電率が0.01 S/cm以上であり、熱重量測定（本明細書において、TGAとも略称する）における200°C昇温時点の試料質量を基準としたときの3%質量減少温度（本明細書において、単に3%質量減少温度と呼称する）が370°C以上であればより一層好ましい。また、この3%質量減少温度が400°C以上であればさらに一段と好ましく、440°C以上であれば最も好ましい。

この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、イオン伝導性と耐熱性に特に優れるため、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてさらに一段と好適に使用可能なものとなるため、上記の公知技術による未解決の課題を解決す

るものであると言える。

そして、上記の熱安定性に優れた本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、ホスホン酸基を有するポリベンザゾールであり、3%質量減少温度が400°C以上であるという条件を満たせば、さらに一層好ましい。

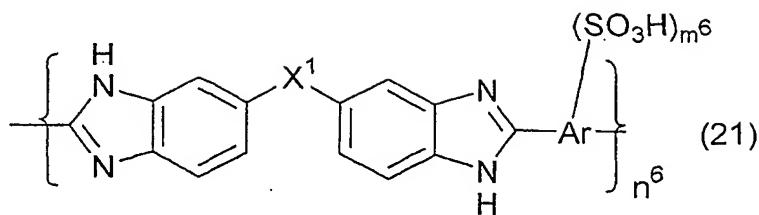
5 また、この3%質量減少温度が420°C以上であればさらに一段と好ましく、450°C以上であれば最も好ましい。この場合も、本発明のポリベンザゾール系化合物は、イオン伝導性と耐熱性に特に優れるため、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてさらに一段と好適に使用可能なものとなるため、上記の公知技術による未解決の課題を解決するものであると言える。

10 さらに、上記の熱安定性に優れたホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物の中でも、NMPへの溶解度が5% (w/w) 以上であるポリベンザゾール系化合物は、なお一層好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、高温時の耐久安定性とともに加工性にも特に優れるため、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてさらに一段と好適に使用可能なものとなる。また、NMPへの優れた溶解度に加えて、このポリベンザゾール系化合物がポリベンズイミダゾール系化合物であればさらに好ましいと言える。

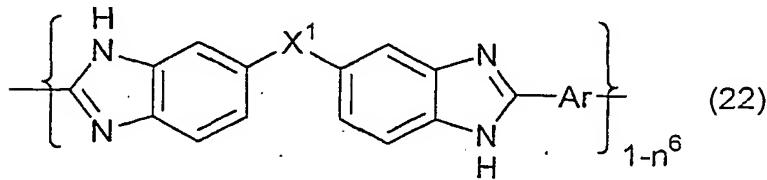
15 そして、これら高温時の耐久性と加工性に優れたホスホン酸基含有ポリベンザゾール系化合物が、導電率が0.001S/cm以上であることを特徴とするポリベンザゾール系化合物であれば、高温時の耐久性と加工性に加えてイオン伝導性にも優れる点においてなお一層好ましいものとなる。

<スルホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物>

これまで述べてきた本発明のポリベンザゾール系化合物の中でも、上記の基本的特性に加えて、スルホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物であって、下記の式(21)と式(22)で表わされる結合ユニットを n^6 : $(1-n^6)$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.2 \leq n^6 \leq 1.0$ の式を満たすという条件に適うポリベンザゾール系化合物が最も好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、高温時の耐久安定性とともに耐溶剤性および機械強度にも優れるため、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてさらに一段と好適に使用可能なものとなる。



(21)



(22)

ここで、式(21)および式(22)においては、 m^6 は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、 X^1 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わすものとする。

なお、 $n^6=1$ 、0の場合は、本発明のポリベンザゾール系化合物は、すべての繰り返し単位がスルホン酸基を含有するホモポリマーとなる。また、上述の高温時の耐久安定性とともに耐溶剤性および機械強度にも優れるスルホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物においては、 $m^6 \geq 4$ であれば、耐水性を保持しながら高いイオン伝導性を保持することが困難となる。

ここで、本発明のポリベンザゾール系化合物の構成要素として含まれる式(21)、式(22)で示される構造を有するベンズイミダゾール系結合ユニットの原料モノマーとなり得る芳香族テトラミン類としては、特に限定されるものではないが、たとえば、3, 3', 4, 4' -テトラアミノジフェニルエーテル、3, 15 3', 4, 4' -テトラアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3, 4, -ジアミノフェノキシ)ベンゼンなどおよびその誘導体が挙げられる。これらの誘導体の具体例としては、塩酸、硫酸、リン酸などの酸との塩などを挙げることができる。

ここで、これらの芳香族テトラミン類は、単独で使用してもよいが、同時に複数使用することもできる。また、これらの芳香族テトラミン類は、必要に応じて塩化ズズ(II)や亜リン酸化合物など公知の酸化防止剤を含んでいてもよい。

また、式(21)の構造を有するベンズイミダゾール系結合ユニットの原料モノマーとなり得るスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸としては、特に限定されるものではなく、芳香族系ジカルボン酸中に1個から4個のスルホン酸基を含有する化合物を使用することができる。

5 具体例としては、2, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸、3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸、2, 5-ジカルボキシ-1, 4-ベンゼンジスルホン酸、4, 6-ジカルボキシ-1, 3-ベンゼンジスルホン酸、2, 2'-ジスルホ-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸などのスルホン酸を有する芳香族ジカルボン酸およびこれらの誘導体を挙げることができる。これらの誘導体の具体例としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩や、アンモニウム塩などを挙げることができる。

10 ここで、これらのスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸はそれら単独で用いてもよいが、式(22)の構造を有するベンズイミダゾール系結合ユニットの原料モノマーとなり得るスルホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸とともに共重合の形で反応させて、本発明のポリベンザゾール化合物を合成することができる。

15 ここで、これらのスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸とともに本発明のポリベンザゾール化合物の合成に使用できるスルホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸としては、特に限定されるものではないが、たとえば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ターフェニルジカルボン酸、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどのポリエステル原料として報告されている一般的な芳香族ジカルボン酸を使用することができる。

20 また、スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の純度は特に限定されるものではないが、98%以上が好ましく、99%以上であればより好ましい。スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸を原料モノマーとして重合されたポリイミダゾール系化合物は、スルホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸を用いた場合に比べて、重合度が低くなる傾向が見られるため、スルホン酸基を有する芳香族ジ

カルボン酸はできるだけ純度が高いものを用いることが好ましいからである。

さらに、スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸とともにスルホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸を使用する場合、スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸を全芳香族ジカルボン酸中の20モル%以上とすることで、本発明のスルホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物の、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜に使用する材料としての優れた効果を明確にすることができます。そして、本発明のスルホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物の、前記の効果をきわだつ形で引き出すためには、スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸を全芳香族ジカルボン酸中の50モル%以上とすることがより好ましい。

繰返しになるが、上記の本発明のスルホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物は、耐久性、耐溶剤性、機械的特性に優れている。たとえば、耐久性としては熱水中での加水分解による分子量低下が少なく、耐溶剤性としては酸性水溶液中での膨潤も少なく、機械的特性としては膜厚の薄い膜として取扱っても破断などの心配がないという面で優れている。

15 <樹脂組成物>

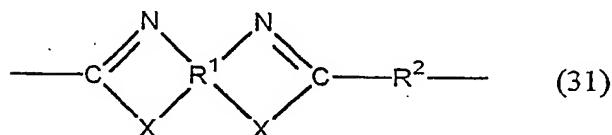
本発明のスルホン酸基および/またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物は、樹脂組成物中に単独で主成分として配合しても、得られた樹脂組成物は燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料として好適に使用可能である。

しかし、本発明のスルホン酸基および/またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物は単独での使用に限られるわけではなく、イオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物とともに主成分として配合しても同様に、得られた樹脂組成物は燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料として好適に使用可能である。

ここで、本発明のスルホン酸基および/またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物とともに配合し得る、イオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物（本明細書において、単にイオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物とも呼称する）とは、芳香族ポリオキサゾール類、芳香族ポリチアゾール類、芳香族ポリイミダゾール類およびそれらが混在する組成物やそれらの共重合体を言うものとする。

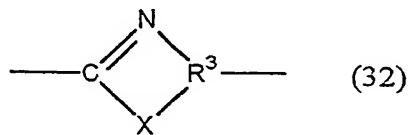
すなわち、本発明の樹脂組成物は、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物とイオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物を含有する。なお、本発明の樹脂組成物は、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物単独からなる樹脂組成物も含むものとする。

本発明の樹脂組成物に配合し得るイオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物は、一般的には、下記の式（31）のような構造の繰り返し単位を構成要素として含むポリベンザゾール系化合物である。



ここで、式（31）において、R¹はアゾール環を形成できる4価の芳香族結合ユニットを示し、XはO原子、S原子またはNH基を表す。また、R²は二価の芳香族結合ユニットを示す。そして、R¹およびR²はいずれも芳香族環の単環であっても、複数の芳香族環の結合体あるいは縮合環であってもよく、安定な置換基を有していてもよい。さらに、R¹およびR²はいずれもその芳香族環中にN原子、S原子、O原子などが存在するヘテロ環構造を有していてもかまわない。

また、本発明の樹脂組成物に配合し得るイオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物は、下記の式（32）で示すような構造を有する繰り返し単位としても示すことができる。



ここで、式（32）において、XはO原子、S原子またはNH基を表す。また、R³はアゾール環を形成できる3価の芳香族結合ユニットを示す。

そして、本発明の樹脂組成物に配合し得るイオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物は、式（31）および式（32）の両方で示される構造の結合ユニットからなる繰り返し単位をともに構成要素として含むポリベンザゾール系化合

物であってもよい。

本発明の樹脂組成物に配合し得るイオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物としては、特に限定されるものではないが、たとえば、ポリ { (ベンズ [1, 2-d : 5, 4-d'] ビスオキサゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン}、ポリ { (ベンズ [1, 2-d : 4, 5-d'] ビスオキサゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン}、ポリ { (ベンズ [1, 2-d : 5, 4-d'] ビスチアゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン}、ポリ { (ベンズ [1, 2-d : 4, 5-d'] ビスチアゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン}、ポリ { (ベンズ [1, 2-d : 5, 4-d'] ビスイミダゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン}、ポリ { (ベンズ [1, 2-d : 4, 5-d'] ビスイミダゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン}、ポリ { 2, 2' - (p-フェニレン) -6, 6' -ビベンズオキサゾール}、ポリ { 2, 2' - (m-フェニレン) -6, 6' -ビベンズオキサゾール}、ポリ { 2, 2' - (p-フェニレン) -6, 6' -ビベンズチアゾール}、ポリ { 2, 2' - (m-フェニレン) -6, 6' -ビベンズチアゾール}、ポリ { 2, 2' - (p-フェニレン) -6, 6' -ビベンズイミダゾール}、ポリ { 2, 2' - (m-フェニレン) -6, 6' -ビベンズイミダゾール}、ポリ (2, 6-ベンズオキサゾール)、ポリ (2, 5-ベンズオキサゾール)、ポリ (2, 6-ベンズチアゾール)、ポリ (2, 5-ベンズチアゾール)、ポリ (2, 6-ベンズイミダゾール)、ポリ (2, 5-ベンズイミダゾール)などを挙げができる。

そして、これらの化合物の中でも、ポリ { (ベンズ [1, 2-d : 5, 4-d'] ビスオキサゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン}、ポリ { (ベンズ [1, 2-d : 4, 5-d'] ビスオキサゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン}、ポリ { (ベンズ [1, 2-d : 5, 4-d'] ビスチアゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン}、ポリ { (ベンズ [1, 2-d : 4, 5-d'] ビスチアゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン}、ポリ (2, 6-ベンズオキサゾール)、ポリ (2, 5-ベンズオキサゾール)、ポリ (2, 6-ベンズチアゾール)、ポリ (2, 5-ベンズチアゾール)などが、本発明の樹脂組成物に配合し得るイオン性基を有さないポリベンザゾー

ル系化合物としては特に好ましい。

本発明の樹脂組成物に配合し得るイオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物の重合度は、メタンスルホン酸中で測定した場合の対数粘度が0.5 d₁/g以上となるような重合度であることが好ましく、1 d₁/g以上となるような重合度であればより好ましい。また、この重合度は、上記の対数粘度が50 d₁/g以下となるような重合度であることが好ましく、30 d₁/g以下となるような重合度であればより好ましい。上記の対数粘度が0.5 d₁/g未満となるような重合度である場合には、樹脂組成物の成形性や機械特性が低下する傾向があり、上記の対数粘度が50 d₁/gを超えるような重合度である場合には、樹脂組成物の加工性が低下する傾向がある。

本発明の樹脂組成物における、イオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物の含有量は、樹脂組成物全体の質量に対して1質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であればより好ましい。また、この含有量は99質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であればより好ましく、30質量%以下であれば最も好ましい。この含有量が1質量%未満の場合には、成形性や機械特性が低下する傾向があり、この含有量が99質量%を超えると本来の目的である高分子電解質としての特性が低下する傾向がある。

本発明のスルホン酸基および/またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物とイオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物を混合する方法としては、公知の任意の方法を用いることができる。たとえば、両者を適当な溶媒に溶解して混合したり、溶融混練したり、粉碎して混合したりすることなどができるが、これらに限定されるものではない。

これらの混合方法の中でも、製造工程の簡便性、製造コストおよび品質を考慮すれば、両者を溶媒に溶解して混合する方法が好ましい。具体的には、両者を溶解した溶液を混合してもよいし、一度に両者を混合して溶解してもよい。

この場合、両者を溶解する溶媒としては、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホニアミドなど非プロトン極性溶媒や、ポリリン酸、メタンスルホン酸、硫酸、トリフルオロ酢酸などの強酸を用いることができるがこれらに限

定されるものではない。また、これらの溶媒は単独で用いてもよいが、可能な範囲で複数を混合して使用してもよい。さらに、両者の溶解性を向上させる手段として、両者を溶解する溶媒として、臭化リチウム、塩化リチウム、塩化アルミニウムなどのルイス酸を有機溶媒に添加したもの用いてもよい。

5 上記の溶液中における、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物とイオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物との濃度の合計は、0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であればより好ましい。また、この濃度の合計は、30質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であればより好ましい。この濃度の合計が0.1質量%未満の場合には、樹脂組成物の成形性が低下する傾向があり、この濃度の合計が30質量%を超えると樹脂組成物の加工性が低下する傾向がある。

10

＜樹脂成形物＞

本発明の樹脂成形物は、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する。

15 すなわち、本発明の樹脂成形物は、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂組成物またはその樹脂組成物を溶解させた溶液を、押し出し、紡糸、圧延、キャストなど任意の公知の成形方法により繊維やフィルムなどの形状に成形することにより製造することができる。

20 なお、これらの成形方法の中でも、本発明の樹脂組成物を適当な溶媒に溶解した溶液から成形する方法が好ましい。したがって、本発明の樹脂成形物は本発明の樹脂組成物から成形される以上、必然的に本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有することとなる。

25 ここで、本発明の樹脂組成物を溶解する溶媒としては、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホニアミドなどの非プロトン極性溶媒や、ポリリン酸、メタンスルホン酸、硫酸、トリフルオロ酢酸などの強酸から適切なものを選ぶことができるが、特にこれらに限定されるものではない。

また、これらの溶媒は、単独で用いてもよいが、可能な範囲で複数を混合して

使用してもよい。また、本発明の樹脂組成物の溶解性を向上させる手段として、臭化リチウム、塩化リチウム、塩化アルミニウムなどのルイス酸を有機溶媒に添加したものを溶媒としてもよい。

ここで、溶液中の本発明の樹脂組成物の濃度は0.1質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であればより好ましい。また、この濃度は30質量%以下であることが好ましく、25質量%以下であればより好ましい。この濃度が0.1質量%未満の場合には、樹脂成形物の成形性が低下する傾向があり、この濃度が30質量%を超えると、樹脂成形物の加工性が低下する傾向がある。

さらに、本発明の樹脂組成物を含有する溶液から樹脂成形物を得る方法としては、公知の成形方法を用いることができる。たとえば、加熱、減圧乾燥、樹脂組成物を溶解する溶媒と混和できるが樹脂組成物がほとんど溶解できない非溶媒への浸漬などによって、溶媒を除去しスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂組成物を含有する樹脂成形物を得ることができる。

ここで、本発明の樹脂組成物を溶解させる溶媒が有機溶媒の場合は、加熱または減圧乾燥で溶媒を留去させることが好ましい。この溶媒が強酸の場合には、水、メタノール、アセトンなどに浸漬することが好ましい。この際、必要に応じて他の樹脂組成物と複合された形で纖維やフィルムに成形することもできる。たとえば、溶解性挙動が類似するポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂組成物と組み合わせると、良好な成形をするのに都合がよい。

＜固体高分子電解質膜＞

本発明の固体高分子電解質膜は、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する。

本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物は、イオン伝導性に優れているため、フィルム、膜状にして燃料電池などのイオン交換膜として使用するのに適している。よって、本発明の固体高分子電解質膜もイオン伝導性に優れ、燃料電池などのイオン交換膜として使用するのに適している。

また、本発明の固体高分子電解質膜は、本発明のスルホン酸基および／または

ホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂組成物を成形することにより得ることができる。

ここで、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂組成物を主成分とする膜を成形する好ましい方法は、本発明の樹脂組成物を含有する溶液からのキャストである。キャストした溶液から上記のように溶媒を除去してスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂組成物を含有する膜を得ることができる。

この場合、溶媒の除去は、乾燥することが膜の均一性からは好ましい。また、樹脂組成物や溶媒の分解や変質をさけるため、減圧下でできるだけ低い温度で乾燥することが好ましい。キャストする基板には、ガラス板やテフロン板などを用いることができる。溶液の粘度が高い場合には、基板や溶液を加熱して高温でキャストすると溶液の粘度が低下して容易にキャストすることができる。

また、この場合、キャストする際の溶液の厚み（本明細書において、単にキャスト厚とも呼称する）は特に制限されないが、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上であればより好ましい。また、この厚みは $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であればより好ましい。この厚みが $100\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合には、キャストした溶液から得られる膜が形態を保てなくなる傾向があり、この厚みが $1000\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、不均一な膜ができやすくなる傾向がある。

さらに、この溶液のキャスト厚を制御する方法としては、公知の制御方法を用いることができる。たとえば、特に限定されるものではないが、アプリケーター、ドクターブレードなどを用いてキャスト厚を一定にしたり、ガラスシャーレなどを用いてキャスト面積を一定にして溶液の量や濃度でキャスト厚を一定に制御することができる。

そして、このようにしてキャストした溶液の溶媒の除去速度を調整することでより均一な膜を得ることができる。たとえば、加熱する場合には最初の段階では低温にして蒸発速度を下げたりすることができる。また、水などの非溶媒に浸漬する場合には、溶液を空气中や不活性ガス中に適当な時間放置しておくなどして

ポリマーの凝固速度を調整することができる。

また、本発明の固体高分子電解質膜は、目的に応じて任意の膜厚にすることができますが、イオン伝導性の面からはできるだけ薄いことが好ましい。具体的には 200 μm 以下であることが好ましく、50 μm 以下であることがさらに好ましく、20 μm 以下であることが最も好ましい。

一方、本発明の固体高分子電解質膜は、目的に応じて任意の膜厚にすることができますが、機械強度の面からはできるだけ厚いことが好ましい。具体的には 5 μm 以上であることが好ましく、10 μm 以上であることがさらに好ましく、20 μm 以上であることが最も好ましい。

本発明による膜は、耐久性、耐溶剤性、機械的特性に優れている。例えば、耐久性としては高温での劣化が少なく、耐溶剤性では酸性水溶液中での膨潤も少なく、機械的特性では膜厚の薄い状態でも膜の取り扱いで破断などの心配がないものである。さらに、本発明のポリマー構造を主成分にすることにより、本発明のイオン交換膜と電極との接合体を作製するときのバインダー樹脂等の塗料として利用することもできる。

＜本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体＞

本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂組成物は、固体高分子電解質膜とその両面に接合された電極触媒層とで構成される固体高分子電解質／電極触媒層複合体において、該固体高分子電解質膜および／または電極触媒層の構成成分として好適に使用することができる。

このとき、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物は、イオン伝導性の面からは、分子中に少なくとも 1.5 meq / g 以上のスルホン酸基および／またはホスホン基を有することが好ましく、2.5 meq / g 以上のスルホン酸基および／またはホスホン基を有すれば特に好ましい。

本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体は、該固体高分子電解質膜および／または電極触媒層が本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有していることが特徴である。

また、本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体においては、該固体高分子電解質膜および電極触媒層の両者が本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を主成分していることが好ましい。

5 また、本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体においては、該固体高分子電解質膜と電極触媒層とを接着させるバインダーが本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有していればさらに好ましい。

ここで、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベン
10 ザゾール系化合物を含有する上記のバインダーのメタンスルホン酸中における対
数粘度は、0.1 d 1 / g 以上であることが好ましく、0.3 d 1 / g 以上であればさら
に好ましい。また、この対数粘度は、30 d 1 / g 以下であることが好
ましく、25 d 1 / g 以下であればさらに好ましい。

本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体においては、固体高分子電
15 解質膜としては、デュポン社製の「ナフィオン（登録商標）」、ダウケミカル社
製の「ダウ膜」、旭硝子社製の「フレミオン（登録商標）」、旭化成社製の「ア
シプレックス（登録商標）」、ゴアテックス社製の「ゴアセレクト（登録商
標）」などの既存のパーカルオロカーボンスルホン酸系の高分子電解質や、スル
ホン化ポリエーテルスルホンやスルホン化ポリエーテルケトン、リン酸や硫酸な
20 どの強酸を含浸したポリベンズイミダゾール、および本発明のスルホン酸基およ
び／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する高分子電
解質を好適に使用することができる。また、これらの高分子電解質膜としては、
イオン伝導性が大きく損なわれない範囲であれば、これらの高分子電解質を複数
25 含む固体高分子電解質膜を用いることもできる。

また、本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体において用いる高
分子電解質膜としては、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有す
るポリベンザゾール系化合物以外のポリマーを混合して作成された固体高分子電
解質膜を用いてもよい。混合するポリマーとしては、ポリアゾール系のポリマー
が相溶性に優れるため好ましい。

そして、本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体において用いる高分子電解質膜は、各種高分子電解質を含有する樹脂組成物を、溶液に溶解してキヤストした後乾燥あるいは非溶媒に浸漬して溶媒を除去したり、このような溶液や樹脂組成物の熱プレスやロール、押し出しによる成型など、公知の任意の成形方法によって得ることができる。

ここで、本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体において用いる固体高分子電解質膜の厚みは $5 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、この厚みは $300 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $100 \mu\text{m}$ 以下であればより好ましい。

本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体において用いる固体高分子電解質膜を成形する際には、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂組成物を溶媒に溶解して成形することが好ましい。

この場合に、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂組成物を溶解するのに適する溶媒としては、特に限定されるものではないが、たとえば、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホニアミドなどの非プロトン性極性溶媒や、塩化アルミニウム、塩化リチウム、臭化リチウムなどのルイス酸を添加したニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物や、ポリリン酸、硫酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、クロロスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの強酸などが挙げられる。また、これらの溶媒は単独で使用してもよいが、本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体において用いる固体高分子電解質膜の特性に悪影響を及ぼさない範囲で複数を混合して使用してもよい。

さらに、これらの溶媒の中でも、ジメチルアセトアミドなどの非プロトン性極性溶媒が好ましい。そして、非プロトン性極性溶媒は、ポリマーの溶解性と溶液の安定性を向上させるために、塩化アルミニウム、塩化リチウム、臭化リチウムなどのルイス酸を添加してもよい。また、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンズオキサゾールやポリベンズチアゾールのスルホ

ン酸基および／またはホスホン酸基の含有量が多いと非プロトン性極性溶媒への溶解性が高まるためにより好ましい。

本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体は、固体高分子電解質膜に触媒金属と結着材とをホットプレスしたり、市販のガス拡散電極に本発明のスルホン酸基およびまたはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物をはじめとする高分子電解質を噴霧したり塗布したりして浸透させたもので前記の固体高分子電解質膜を挟んで接合したりすることにより得ることができる。

また、本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体は、テフロン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレートなどの樹脂フィルムに、前記の高分子電解質と触媒とを溶媒に均一に分散したペーストを塗布乾燥の繰り返しによって積層したものを、触媒層を内側にして固体高分子電解質膜を挟みホットプレスして接合することによっても得ることができる。

また、本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体は、前記の高分子電解質と触媒とを溶媒に均一に分散したペーストを、刷毛、筆、アプリケーター、噴霧、印刷などの方法によって固体高分子電解質膜に塗布した後に、溶媒を乾燥させて接合することによっても得ることができる。また、このようなペーストでカーボンペーパーなどの電極材と高分子電解質膜とを接合しても得ることができる。なお、これらの方法においては、あらかじめイオン性基をNaなどのアルカリ金属塩としておいてから行ない、接合後の酸処理によってもとの酸に戻すことをしてもよい。またスパッタリングなどによって固体高分子電解質膜に直接触媒を接合することもできる。

さらに、高分子電解質として本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を用いる場合は、前記の溶媒を使用することができる。この際、溶液あるいはペースト中の高分子電解質の濃度は0.1質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であればより好ましい。また、この濃度は30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であればより好ましい。

本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体においては、該電極触媒層に用いる触媒としては、触媒金属の微粒子を担持した導電性材料が好ましく、そ

の他の成分を含んでいてもよい。この触媒金属は白金を主成分とする貴金属であることが好ましく、ロジウム、パラジウム、金、銀、イリジウム、ルテニウムなどの他の金属を含んでいてもよい。

また、この触媒の粒径は 1 nm 以上であることが好ましく、5 nm 以上であればより好ましい。そして、この触媒の粒系は 50 nm 以下であることが好ましく、30 nm 以下であればより好ましい。

さらに、本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体に用いる電極触媒層においては、高分子電解質に対する触媒の量は 50 質量% 以上であることが好ましく、70 質量% 以上であればより好ましい。また、この触媒の量は 1, 00 10 質量% 以下であることが好ましく、500 質量% 以下であればより好ましい。

本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体に用いる電極触媒層におけるその他の成分としては、特に限定されるものではないが、たとえば、結着材としてポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ペフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレンコポリマーなどが挙げられる。

本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体に用いる電極触媒層を成形するためのホットプレスの条件は、使用する材料によって適当な条件を選ぶことができるが、良好な成形性を得るために、ホットプレスの温度は 100 °C 以上であることが好ましく、150 °C 以上であればより好ましい。また、ホットプレスの温度は 300 °C 以下であることが好ましく、250 °C 以下であればより好ましい。そして、ホットプレスの圧力は 1 MPa 以上であることが好ましく、2 MPa 以上であればより好ましい。また、ホットプレスの圧力は 10 MPa 以下であることが好ましく、7 MPa 以下であればより好ましい。

＜実施例＞

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、本明細書において、各種測定および評価は次のように行った。

(i) 濃硫酸中における溶液の対数粘度の測定

試料ポリマーを 0.5 g / dL の濃度となるように濃硫酸に溶解し、30 °C の

恒温槽中でオストワルド粘度計を用いて粘度測定を行い、対数粘度 [$1 n (t_a / t_b) / c$] を求めて評価した (t_a は試料溶液の落下秒数、 t_b は溶媒のみの落下秒数、 c はポリマー濃度 (g/dl)))。

(i i) メタンスルホン酸中における溶液の対数粘度の測定

5 試料ポリマーを $0.05 g/dl$ の濃度となるようにメタンスルホン酸に溶解し、 $25^{\circ}C$ 条件下でウベローデ粘度計を用いて測定し、上記と同様の計算式から対数粘度を求めて評価した。

(i i i) イオン伝導性の測定

自作測定用プローブ (テフロン製) 上で短冊状膜試料の表面に白金線 (直径: 10 $0.2 mm$) を押しあて、 $80^{\circ}C$ 、 $95\%RH$ の恒温、恒湿オーブン (株式会社ナガノ科学機械製作所、LH-20-01) 中に試料を保持し、白金線間の $10 KH_z$ における交流インピーダンスを SOLARTRON 社 1250 FREQUENCY RESPONSE ANALYSER により測定した。極間距離を変化させて測定し、極間距離と抵抗測定値をプロットした勾配から以下の式により膜と白金線間の接触抵抗をキャンセルした導電率を算出した。

$$\text{導電率 } [S/cm] = 1/\text{膜幅 } [cm] \times \text{膜厚 } [cm] \times \text{抵抗極間勾配 } [\Omega/cm]$$

(i v) N-メチルピロリドンへの溶解度の測定

20 $50 ml$ フラスコに N-メチルピロリドン $10.00 g$ および試料ポリマー $0.50 g$ を取り、 $170^{\circ}C$ のオイルバス中で窒素雰囲気下で 3 時間攪拌し、 $1G2$ のガラスフィルターで濾過した。目視によりフィルター上に残留物が認められなければ溶解度が 5% 以上であると判定した。

(v) ジメチルスルホキシドへの溶解度の測定

25 $50 ml$ フラスコにジメチルスルホキシド $10.00 g$ および試料ポリマー $0.10 g$ を取り、 $40^{\circ}C$ のオイルバス中で窒素雰囲気下で 3 日間攪拌し、 $1G2$ のガラスフィルターで濾過した。目視によりフィルター上に残留物が認められなければ溶解度が 1% 以上であると判定した。

(v i) 水浸漬による質量減少の測定

試料ポリマー $100 mg$ を $10 ml$ のイオン交換水に $25^{\circ}C$ で 3 日間浸漬し、

1 G 2 のガラスフィルターで残留物を濾過した。濾過後、フィルターを 80 °C で一晩減圧乾燥し、濾過前後の質量から、残留物の質量を求め、質量減少率を求めた。

(v i i) 耐熱水性の評価

5 沸騰水中に膜試料を 1 時間浸漬した際に、膨潤や溶解などで膜の形態が変化しないかを目視で判定した。

(v i i i) 耐久性の評価

10 試料ポリマーを溶封したアンプル中で 100 °C の水中に浸漬して 3 日間放置し、処理前後の溶液の対数粘度を上記のようにして測定し、対数粘度の測定値の変化から耐久性の評価を行った。

(i x) T G A による 3 % 質量減少温度の測定

15 T G A による測定は、(株)島津製作所製 T G A - 50 を用い、実質的に塩を形成していないスルホン酸基および/またはホスホン酸基を有するポリマーとなっている試料約 5 mg についてアルゴン雰囲気下で測定した。昇温は 10 °C / 分で 150 °C にした後 30 分保持して試料中の水分を除去し、さらに 10 °C / 分で 600 °C まで測定した。200 °C 升温時点の試料質量を基準にその質量の 3 % が減少した時点の温度を 3 % 質量減少温度と定義して求めた。

(x) I R スペクトルの測定

20 分光器として Bi o r a d 社 F T S - 40 、顕微鏡として Bi o r a d 社 U M A - 300 A を用いて、顕微透過法により試料ポリマーの I R スペクトルを測定した。

<実施例 1 >

25 まず、3, 3', 4, 4' - テトラアミノジフェニルスルホン (略称: T A S、純度 99 %) 1. 500 g (5. 389 × 10⁻³ mol に相当) 、2, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸モノナトリウム (略称: S T A、純度 99 %) 1. 445 g (5. 389 × 10⁻³ mol に相当) 、ポリリン酸 (五酸化リン含量 75 質量 %) 20. 48 g (五酸化リンとして 0. 1082 mol に相当) 、五酸化リン 16. 41 g (0. 1156 mol に相当) を重合容器に量り取った。

次に、重合容器内に窒素を流し、オイルバス上でゆっくり搅拌しながら 10

0°Cまで昇温した。続いて、100°Cで1時間保持した後、150°Cに昇温して1時間、200°Cに昇温して4時間重合した。重合終了後、放冷した後、水を加えて重合物を取り出し、家庭用ミキサーを用いてpH試験紙が中性になるまで水洗を繰り返した。得られたポリマーは80°Cで終夜減圧乾燥した。

5 得られたポリマーの濃硫酸中における対数粘度は、1.35 d1/gを示した。また、得られたポリマーのIRスペクトルを測定した結果を図1に示す。図1に示すIRスペクトルの結果より、本発明におけるスルホン酸基が導入されたポリベンズイミダゾールであることがわかる。

10 次に、得られたポリマー400mgとNMP4mlと混合して攪拌しながら、オイルバス上で170°Cに加熱して溶解させた。続いて、得られた溶液をホットプレート上でガラス板上に約200μm厚となるように流延し、NMPを蒸発させた。そして、得られたフィルムをガラス板からはがし、80°Cで終夜減圧乾燥し、その後アセトン浸漬することで溶媒を除いてイオン伝導性の測定に用いる膜を作製した。

15 次いで、得られた膜のTGA測定を行った。このとき得られたTGA測定のチャートを図2に示す。図2の結果より、3%質量減少温度は462°Cであることがわかる。

20 また、得られた膜の80°C 95%RHにおけるイオン伝導度は0.018S/cmを示し、測定したイオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保った。さらに、得られた膜を沸騰水中に1時間浸漬したが、形態の変化は認められなかった。また、100°Cの水中で3日間浸漬処理したとの対数粘度は1.37 d1/gであり、処理前との変化は認められなかった。また厚さ10μm程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。

上記の各種測定結果および評価結果を表1にまとめる。

表 1

		ポリマーの性能評価			膜の性能評価	
ポリマー組成 (モル比)		対数粘度 *1 (dl/g)	耐久性 (dl/g)*2	3%質量 減少温度 (°C)	イオン 伝導性 [S/cm]	耐熱水性 *3
T A S	S T A	50	50	1.35	1.37	462
						変化なし

* 1 : 濃硫酸中で測定した対数粘度

* 2 : 热水浸漬保管後の対数粘度

* 3 : 热水浸漬後の目視評価

5 <実施例 2 >

S T Aのかわりに S T Aとテレフタル酸（略称： T P A）の混合比を変えて、合計で $5, 38.9 \times 10^{-3} \text{ mol}$ になるようにして仕込む以外は、実施例 1 と同様にしてポリマーを重合し、膜を作製して、各種測定および各種評価を行った。

各種測定および各種評価の結果、イオン伝導度はいずれの試料とも長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。また厚さ $10 \mu \text{m}$ 程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかつた。各種測定結果および評価結果を表 2 に示す。

表 2

		ポリマーの性能評価			膜の性能評価	
ポリマー組成 (モル比)		対数粘度 *1 (dl/g)	耐久性 (dl/g)*2	3%質量 減少温度 (°C)	イオン 伝導性 [S/cm]	耐熱水性 *3
T P A	S T A	34	66	1.33	1.29	478
		66	34	1.42	1.42	485

* 1 : 濃硫酸中で測定した対数粘度

* 2 : 热水浸漬保管後の対数粘度

* 3 : 热水浸漬後の目視評価

<実施例 3 >

S T Aのかわりに 3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸モノナトリウム（略称： S I A、純度 98%）を用いる以外は、実施例 1 と同様にしてポリマーを重合し、膜を作製して、各種測定および各種評価を行った。

このとき、 T P A / S I A = 66 / 34 となるように仕込比率を調整した場合

における、得られたポリマーのIRスペクトルを図3に示す。図3に示すIRスペクトルの結果より、本発明におけるスルホン酸基が導入されたポリベンズイミダゾールであることがわかる。

各種測定および各種評価の結果、イオン伝導度はいずれの試料とも長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。また厚さ10 μm 程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかつた。各種測定結果および評価結果を表3に示す。

表3

		ポリマーの性能評価			膜の性能評価	
ポリマー組成 (モル比)		対数粘度 *1 (dL/g)	耐久性 (dL/g)*2	3%質量 減少温度 (°C)	イオン 伝導性 [S/cm]	耐熱水性 *3
TPA	SIA					
0	100	2.11	2.09	466	0.012	変化なし
34	66	1.09	1.07	417	0.0046	変化なし
66	34	1.46	1.41	432	0.0024	変化なし

*1: 濃硫酸中で測定した対数粘度

*2: 热水浸漬保管後の対数粘度

*3: 热水浸漬後の目視評価

<実施例4>

重合時に塩化すず(I I)をTASに対して1モル%になるように加えてポリマーを得ること以外は、実施例3と同様にしてポリマーを重合し、膜を作製して、各種測定および各種評価を行った。

各種測定および各種評価の結果、イオン伝導度はいずれの試料とも長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。また厚さ10 μm 程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかつた。各種測定結果および評価結果を表4に示す。

表 4

		ポリマーの性能評価			膜の性能評価	
ポリマー組成 (モル比)		対数粘度 *1 (dl/g)	耐久性 (dl/g)*2	3%質量 減少温度 (°C)	イオン 伝導性 [S/cm]	耐熱水性 *3
TPA	SIA					
34	66	1.22	1.23	422	0.0041	変化なし
66	34	1.48	1.46	429	0.0031	変化なし

* 1 : 濃硫酸中で測定した対数粘度

* 2 : 热水浸漬保管後の対数粘度

* 3 : 热水浸漬後の目視評価

5 <比較例 1 >

STAのかわりに TPA 0.895 g (5.39 × 10⁻³ mol に相当) を用いて重合したこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリマーを重合し、膜を作製して、各種測定および各種評価を行った。

各種測定および各種評価の結果、硫酸中における対数粘度 2.11 dl/g の
10 ポリマーが得られた。また、得られた膜を沸騰水中に 1 時間浸漬したが、形態の
変化は認められず、100°C 水中で 3 日間浸漬処理したとの対数粘度は 2.06
であり、処理前との変化は認められなかった。さらに、80°C、95%RH におけるイオン伝導度を測定したが、実質的にイオンが流れる挙動をとらえることはできなかった。なお、厚さ 10 μm 程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価
15 において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表 5 に示す。

表 5

		ポリマーの性能評価			膜の性能評価	
ポリマー組成 (モル比)		対数粘度 *1 (dl/g)	耐久性 (dl/g)*2	3%質量 減少温度 (°C)	イオン 伝導性 [S/cm]	耐熱水性 *3
TAS	TPA					
50	50	2.11	2.06	548	測定限界 以下	変化なし

* 1 : 濃硫酸中で測定した対数粘度

* 2 : 热水浸漬保管後の対数粘度

* 3 : 热水浸漬後の目視評価

20 <実施例 5 >

TAS を 1.05 g (3.773 × 10⁻³ mol) 、 TPA を 0.598 g

(3. 557×10^{-3} mol) として重合した後、重合液をいったん冷却してからさらにTASを0. 45 g (1. 616×10^{-3} mol)、STAを0. 491 g (1. 832×10^{-3} mol) 追加し、もう一度重合反応を行なって、TPA/STA=66/34の比率を満たすようなブロック性共重合体を合成したこと以外は、実施例1と同様にしてポリマーを重合し、膜を作製して、各種測定および各種評価を行った。

各種測定および各種評価の結果、得られたポリマーの濃硫酸中における対数粘度は0. 86 dl/gであり、実施例1と同様の方法で膜を作製することができたが、80°C、95%RHにおけるイオン伝導度は0. 0003 S/cmと同一共重合比の実施例2のポリマーに比べ一桁小さい値を示した。なお、厚さ10μm程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表6に示す。

表6

		ポリマーの性能評価			膜の性能評価	
ポリマー組成 (モル比)		対数粘度 *1 (dl/g)	耐久性 (dl/g)*2	3%質量 減少温度 (°C)	イオン 伝導性 [S/cm]	耐熱性 *3
TPA	STA	66	0.86	0.84	461	0.0003
						変化なし

* 1 : 濃硫酸中で測定した対数粘度

* 2 : 热水浸漬保管後の対数粘度

* 3 : 热水浸漬後の目視評価

<実施例6>

TASのかわりに3, 3'-ジヒドロキシベンジジン(略称: HAB)を用い、芳香族ジカルボン酸成分をSTAまたはSIAとすること以外は、実施例1と同様にして、各種ポリマーを重合して合成した。図4に、TPA/SIA=34/66におけるポリマーのIRスペクトルを示す。図4に示すIRスペクトルの結果より、本発明におけるスルホン酸基が導入されたポリベンズオキサゾールであることがわかる。

次いで、合成したポリマー試料0. 12 gにメタンスルホン酸1. 8 gを加えて、数時間マグネティックスターラーで攪拌して溶解し、ポリ{ (ベンゾ[1, 2-d: 5, 4-d']ビスオキサゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニ

レン} の 1 % (w/w) メタンスルホン酸ドープ (固有粘度 2.4 dL/g) を 3 g 加えて、さらに数時間攪拌し均一溶液とした。

そして、得られた溶液をホットプレート上でガラス板上に約 2.25 μm 厚となるように流延し、1 時間室温で放置した後、水中にガラス板を浸した。その後、
5 水を時々交換し、数日水浸漬を続けた。浸漬後、フィルムを取り出し、周りを固定して収縮を押さえながら風乾した。最後に減圧乾燥機により 80 °C 終夜乾燥することでイオン伝導性の測定に用いる膜を作製した。

得られたポリマーおよび膜を用いて各種測定および各種評価を行なった結果、
測定イオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好
10 に保たれていた。また厚さ 10 μm 程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表 7 に示す。

表 7

ポリマー組成 (モル比)			ポリマーの性能評価		膜の性能評価
TPA	SIA	STA	対数粘度 *1 (dL/g)	3%質量 減少温度 (°C)	イオン 伝導性 [S/cm]
0	100	0	0.60	404	0.10
34	66	0	0.82	401	0.048
66	34	0	0.98	424	0.013
0	0	100	0.88	393	0.12
34	0	66	0.51	398	0.071
66	0	34	0.56	409	0.028

* 1 : 濃硫酸中で測定した対数粘度

<実施例 7 >

15 2.00 mol ガラス製セパラブルフラスコに、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 (略称: DAR) 9.063 g (4.254 × 10⁻² mol に相当)、
2, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸モノナトリウム (略称: STA) 11.408 g (4.254 × 10⁻² mol に相当)、ポリリン酸 (五酸化リン含量 8.4 質量%) 43.86 g (五酸化リンとして 0.2596 mol に相当)、五酸化リン 14.49 g (0.01021 mol に相当) を秤量し、窒素気流下 70 °C で 0.5 時間、120 °C で 5 時間、135 °C で 19 時間、165 °C で 18 時間、190 °C で 7 時間の順に攪拌しながらオイルバス中で加熱すると、黒緑色で不透明の曳糸性のあるドープが得られた。得られたドープをイオン交換水中に投

入し、pH試験紙が中性になるまで水洗を繰り返した。その結果得られたポリマーを80°Cで終夜減圧乾燥した。

得られたポリマーのIRスペクトルを図5に示す。図5に示すIRスペクトルの結果より、本発明におけるスルホン酸基が導入されたポリベンズオキサンールであることがわかる。

次いで、得られたポリマー0.165gを7m1のジメチルスルホキシドに室温で一晩攪拌して溶解した。続いて、得られた溶液をガラス板上に約350μmの厚みとなるように流延し、40°Cで一晩、次いで80°Cで2日間それぞれ減圧乾燥した。その後、ガラス板を水に浸漬して膜を剥離し、80°Cで一晩減圧乾燥してイオン伝導性の測定に用いる膜を作製した。

得られたポリマーを用いて各種測定および各種評価を行った結果、ポリマーのメタンスルホン酸溶液中における対数粘度は、1.72dl/gを示した。また、ポリマーのイオン性基含有量は3.2meq/gだった。そして、ジメチルスルホキシドに対する溶解度試験でガラスフィルター上に不溶物は認められなかった。

さらに、水浸漬による重量減少は2.3質量%だった。

得られた膜を用いて各種測定および各種評価を行った結果、得られた膜は透明で厚みも均一で強度もあった。80°C、95%RHにおけるイオン伝導度は0.75S/cmを示し、測定イオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。また厚さ10μm程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表8に示す。

表8

		ポリマーの性能評価				膜の性能評価
ポリマー組成 (モル比)		対数粘度 *1 (dl/g)	イオン性 基含有量 meq/g	水浸漬によ る質量減少 (質量%)	ジメチルス ルホキシド への溶解度	イオン 伝導性 [S/cm]
DAR	STA					
50	50	1.72	3.2	2.3	1%以上	0.75

*1：メタンスルホン酸液中で測定した対数粘度

<実施例8>

STA 11.408g (4.254×10⁻²m³に相当) の代わりに、ST

A 10. 267 g (3. 828 × 10⁻² m o l に相当) およびテレフタル酸 (略称: T P A) 0. 707 g (4. 254 × 10⁻³ m o l に相当) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして重合を行ない、深緑色の不透明な曳糸性のあるドープを得た。さらに、得られたドープから実施例 7 と同様にして、ポリマーおよびイオン伝導性の測定に用いる膜を作製した。

得られたポリマーを用いて各種測定および各種評価を行なった結果、得られたポリマーのメタンスルホン酸溶液中における対数粘度は 1. 77 d l / g だった。また、ポリマーのイオン性基含有量は 3. 1 m e q / g だった。さらに、得られたポリマーのジメチルスルホキシドに対する溶解度試験でガラスフィルター上に不溶物は認められなかった。また、得られたポリマーの水浸漬による質量減少は 2. 3 % だった。

また、得られた膜を用いて各種測定および各種評価を行なった結果、80°C 95% R H におけるイオン伝導度は 0. 72 S / cm を示し、測定イオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。また厚さ 10 μ m 程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表 9 に示す。

表 9

		ポリマーの性能評価				膜の性能評価
ポリマー組成 (モル比)		対数粘度 *1 (dl/g)	イオン性 基含有量 meq/g	水浸漬によ る質量減少 (質量%)	ジメチルス ルホキシド への溶解度	イオン 伝導性 [S/cm]
STA	TPA					
90	10	1.77	3.1	2.3	1%以上	0.72

* 1 : メタンスルホン酸液中で測定した対数粘度

<実施例 9 >

STA 11. 408 g (4. 254 × 10⁻² m o l に相当) の代わりに、STA 7. 605 g (2. 836 × 10⁻² m o l に相当) およびテレフタル酸 (略称: T P A) 2. 356 g (1. 418 × 10⁻³ m o l に相当) を用いたこと以外は実施例 7 と同様にして重合を行ない、深緑色の不透明な曳糸性のあるドープを得た。得られたドープのごく一部をイオン交換水中に投入し、p H 試験紙が中性になるまで水洗を繰り返した。その結果得られたポリマーを 80°C で終夜減圧

乾燥した。

また、上記のドープの残りの一部の中には、メタンスルホン酸溶液における 25 °Cでの固有粘度が 2.0 d l / g のポリ { (ベンズ [1, 2-d : 5, 4-d'] ビスオキサゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン} の 1 質量% ポリリン酸溶液 (五酸化リン含量 84%) 2.00 g を加えてさらに室温で攪拌して均一溶液を得た。続いて、得られた溶液をガラス板上に約 300 μm の厚みとなるように流延し、10 分間そのまま放置した後、水中にガラス板を浸した。その後、水を時々交換し、数日水浸漬を続けた。浸漬後、膜を取り出し、周りを固定して収縮を押さえながら風乾した。最後に減圧乾燥機により 80 °C 終夜乾燥して、イオン伝導性の測定に用いる膜を作製した。

得られたポリマーを用いて各種測定および各種評価を行なった結果、得られたポリマー 0.08 g をメタンスルホン酸 2.0 m l に室温で溶解させて測定した、メタンスルホン酸溶液中における対数粘度は 1.95 d l / g だった。

また、得られた膜を用いて各種測定および各種評価を行なった結果、得られた膜の 80 °C、95% RH におけるイオン伝導度は 0.37 S / cm を示し、測定イオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。また厚さ 10 μm 程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表 10 に示す。

表 10

		ポリマーの性能評価			膜の性能評価
ポリマー組成 (モル比)		対数粘度 *1 (dL/g)	イオン性 基含有量 meq/g	水浸漬によ る質量減少 (質量%)	イオン 伝導性 [S/cm]
STA	TPA				
67	33	1.95	1.8	0.6	0.37

* 1 : メタンスルホン酸液中で測定した対数粘度

<実施例 10 >

STA 11.408 g (4.254 × 10⁻² mol に相当) の代わりに、TPA 4.734 g (2.850 × 10⁻² mol に相当) 、STA 3.765 g (1.404 × 10⁻² mol に相当) を用いたこと以外は実施例 7 と同様にして重合を行ない、深緑色の不透明な曳糸性のあるドープを得た。得られたドープのごく一部をイオン交換水中に投入し、pH 試験紙が中性になるまで水洗を繰り返してボ

リマーを得た。得られたポリマーは80°Cで終夜減圧乾燥した。

次に、得られたポリマー0.230gを5mlのメタンスルホン酸に室温で一晩攪拌して溶解した。続いて、得られた溶液をガラス板上に約300μm厚になるように流延し、10分間室温で放置した後、水中にガラス板を浸した。その後、
5 水を時々交換し、数日水浸漬を続けた。浸漬後、膜を取り出し、周りを固定して収縮を押さえながら風乾した。最後に減圧乾燥機により80°Cで終夜乾燥することでイオン伝導性の測定に用いる膜を作製した。

得られたポリマーを用いて各種測定および各種評価を行なった結果、メタンスルホン酸溶液中におけるポリマーの対数粘度は、6.48dl/gを示した。

10 また、得られた膜を用いて各種測定および各種評価を行なった結果、80°C 95%RHにおけるイオン伝導度は0.11S/cmを示し、測定イオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。また厚さ10μm程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表11に示す。

15 表11

		ポリマーの性能評価			膜の性能評価		
ポリマー組成 (モル比)		対数粘度 *1 (dl/g)	イオン性 基含有量 meq/g	水浸漬によ る質量減少 (質量%)	イオン 伝導性 [S/cm]		
STA	TPA	33	67	6.48	1.2	0.1	0.11
* 1 : メタンスルホン酸液中で測定した対数粘度							

<実施例11>

まず、3, 3', 4, 4' -テトラアミノジフェニルスルホン（略称：TAS）1.830g (6.575×10⁻³molに相当)、3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸（略称：DCP、純度98%）1.618g (6.575×10⁻³molに相当)、ポリリン酸（五酸化リン含量75質量%）20.48g、五酸化リン16.41gを重合容器に量り取った。

次いで、重合容器中に窒素を流し、オイルバス上でゆっくり攪拌しながら110°Cまで昇温した。その後、110°Cで1時間保持した後、150°Cに昇温して1時間、200°Cに昇温して5時間重合した。重合終了後、放冷し、水を加えて重合物を取り出し、家庭用ミキサーを用いてpH試験紙が中性になるまで水洗を

繰り返してポリマーを得た。得られたポリマーは80°Cで終夜減圧乾燥した。

ここで、得られたポリマーのIRスペクトルを図6に示す。図6に示すIRスペクトルの結果より、本発明のホスホン酸基が導入されたポリベンズイミダゾールであることがわかる。

5 続けて、得られたポリマー300mgとメタンスルホン酸2.5mlを室温で混合して攪拌し、均一溶液とした。そして、得られた溶液をホットプレート上でガラス板上に約200μm厚になるように流延し、1時間室温で放置した後、水中にガラス板を浸した。その後、水を々々交換し、数日水浸漬を続けた。浸漬後、フィルムを取り出し、周りを固定して収縮を押さえながら風乾した。最後に減圧乾燥機により80°Cで終夜乾燥して、イオン伝導性の測定に用いる膜を作製した。

10 得られたポリマーを用いて各種測定および各種評価を行なった結果、濃硫酸中で測定した対数粘度は、1.21dl/gを示し、TGA測定による3%質量減少温度は440°Cであった。

15 また、得られた膜を用いて各種測定および各種評価を行なった結果、80°C、95%RHにおけるイオン伝導度は0.031S/cmを示し、測定イオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。また厚さ10μm程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表12に示す。

表12

		ポリマーの性能評価			膜の性能評価	
ポリマー組成 (モル比)		対数粘度 *1 (dl/g)	耐久性 (dl/g)*2	3%質量 減少温度 (°C)	イオン 伝導性 [S/cm]	耐熱水性 *3
T A S	D C P	50	1.21	1.19	0.031	変化なし
20	*	1	：濃硫酸中で測定した対数粘度			

* 2 : 熱水浸漬保管後の対数粘度

* 3 : 熱水浸漬後の目視評価

<実施例12>

DCPのかわりにDCPとテレフタル酸(略称:TPA)の混合比を変えて、25 合計で $6.575 \times 10^{-3} \text{ mol}$ になるようにして仕込むこと以外は、実施例10と同様にして重合を行った。

次いで、得られたポリマー 400 mg と NMP 4 ml を混合して攪拌しながら、オイルバス上で 170°C に加熱して溶解させた。続いて、ホットプレート上で、ガラス板上に約 200 μm 厚に流延し、NMP を蒸発させた。そして、膜をガラス板からはがし、80°C で終夜減圧乾燥し、その後アセトン浸漬することで溶媒を除いた膜を作製した。

得られたポリマーおよび膜を用いて各種測定および各種評価を行なった結果、得られた膜の測定イオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。また厚さ 10 μm 程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表 13 に示す。

表 13

		ポリマーの性能評価			膜の性能評価	
ポリマー組成 (モル比)		対数粘度 *1 (dl/g)	耐久性 (dl/g)	3%質量 減少温度 (°C)	イオン 伝導性 [S/cm]	耐熱水性 *3
TPA	DCP					
17	83	1.21	1.20	431	0.018	変化なし
34	66	1.05	1.01	433	0.012	変化なし
66	34	1.03	1.01	418	0.0024	変化なし

* 1 : 濃硫酸中で測定した対数粘度

* 2 : 热水浸漬保管後の対数粘度

* 3 : 热水浸漬後の目視評価

15 <実施例 13 >

2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(略称: 6FAO) 1.830 g (4.997 × 10⁻³ mol に相当)、STA 1.339 g (4.996 × 10⁻³ mol に相当) を用いて、実施例 1 と同様にしてポリマーを重合し、膜を作製して、各種測定および各種評価を行った。

各種測定および各種評価の結果、得られたポリマーの濃硫酸中における対数粘度は 0.88 であったが、TGA 測定を行うと 3% 質量減少温度は 359°C であった。

また、得られたポリマーおよび膜を用いて各種測定および各種評価を行なった結果、得られた膜の測定イオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保つとともに

に、膜の形態も良好に保たれていた。また厚さ 10 μm 程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表 1-4 に示す。

表 1-4

		ポリマーの性能評価		膜の性能評価
ポリマー組成 (モル比)		対数粘度 *1 (dl/g)	3%質量 減少温度 (°C)	イオン 伝導性 [S/cm]
6 FAO	STA			
50	50	0.88	359	0.07

5 * 1 : 濃硫酸中で測定した対数粘度

* 2 : 热水浸漬保管後の対数粘度

* 3 : 热水浸漬後の目視評価

<実施例 1-4>

実施例 6 で得られたポリマーである、スルホン化ポリベンズオキサゾール系化合物 0.2 g をジメチルスルホキシド 20 mL に室温で溶解し、直径 9 cm のガラスシャーレに注いで減圧乾燥した。乾燥後、水に浸漬して膜を剥離し、乾燥して厚み 16 μm の固体高分子電解質膜を得た。

次いで、白金担持量が 20% (w/w) であるカーボンブラック (粒子径 : 20 から 30 nm) 0.72 g とナフィオン (登録商標) 溶液 (デュポン社製 : 「ナフィオン (登録商標) 溶液 20%」) 1 g を均一になるようにグリセリン 5 g に混合分散することによってペーストを調整した。

続いて、得られたペーストをスプレーにより噴霧することによって固体高分子電解質膜の一方の面に塗布し、減圧乾燥した。そして、固体高分子電解質膜のもう一方の面にも同様にペーストを塗布し、減圧乾燥した。

得られた固体高分子電解質膜/電極触媒層の複合体の白金担持量は 0.5 mg / cm² であった。また、この固体高分子電解質膜/電極触媒層の複合体の導電率を測定したところ 8.6 × 10⁻⁴ S/cm であった。

<実施例 1-5>

実施例 6 で得られたポリマーである、スルホン化ポリベンズオキサゾール系化合物 0.2 g をジメチルスルホキシド 20 mL に室温で溶解した。この溶液に白金担持量が 20% (w/w) であるカーボンブラック (粒子径 : 20 から 30 nm

m) 0.72 g を均一になるように混合分散することによってペーストを調整した。

次いで、得られたペーストをスクリーン印刷によって実施例 13 と同様に作製した固体高分子電解質膜の一方の面に塗布し、減圧乾燥した。そして、固体高分子電解質膜のもう一方の面にも同様にペーストを塗布し、減圧乾燥した。

得られた固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体の白金担持量は 0.5 mg / cm² であった。また、この固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体の導電率を測定したところ $1.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

<実施例 16 >

まず、4, 4' - ビフェニルジカルボン酸を 30% 発煙硫酸とともに 120°C で攪拌することにより、2, 2' - ジスルホ - 4, 4' - ビフェニルジカルボン酸（略称：D S B C）を合成した。次いで、反応溶液を水酸化ナトリウムで処理して、スルホン酸基がナトリウム塩の形である D S B C を精製した。

続いて、S T A の代わりに上記のように精製した D S B C 2.405 g (5.389 × 10⁻³ mol に相当) を用いること以外は、実施例 1 と同様にしてポリマーを重合し、膜を作製して、各種測定および各種評価を行った。

各種測定および各種評価の結果、イオン伝導度はいずれの試料とも長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。また、厚さ 1.0 μm 程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表 15 に示す。

表 15

		ポリマーの性能評価			膜の性能評価	
ポリマー組成 (モル比)		対数粘度 *1 (dl/g)	耐久性 (dl/g)*2	3%質量 減少温度 (°C)	イオン 伝導性 [S/cm]	耐熱水性 *3
T A S	D S B C					
50	50	0.87	0.85	395	0.022	変化なし

* 1 : 濃硫酸中で測定した対数粘度

* 2 : 热水浸漬保管後の対数粘度

* 3 : 热水浸漬後の目視評価

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて

特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

産業上の利用可能性

5 本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物は、加工性、耐溶剤性、耐久性、耐熱性、機械特性などの面で優れた性質を持つポリベンザゾール系化合物にスルホン酸基やホスホン酸基を導入した化合物であるため、加工性、耐溶剤性、耐久性、耐熱性、機械特性だけでなくイオン伝導性にも優れている。そのため、本発明のスルホン酸基および／またはホス
10 ホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物は、固体高分子電解質膜の高分子材料として好適に使用可能である。

また、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂組成物も、加工性、耐溶剤性、耐久性、耐熱性、機械特性だけでなくイオン伝導性にも優れているため、燃料電池などで使用される
15 固体高分子電解質膜の高分子材料として好適に使用可能である。

また、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂成形物も、加工性、耐溶剤性、耐久性、耐溶剤性、機械特性だけでなくイオン伝導性にも優れているため、燃料電池などで使用される固体高分子電解質膜の高分子材料として好適に使用可能である。

20 さらに、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する固体高分子電解質膜も、加工性、耐溶剤性、耐久性、耐熱性、機械特性だけでなくイオン伝導性にも優れているため、燃料電池などの主要な部材として好適に使用可能である。

そして、本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体は、固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質膜の両面に接合された電極触媒層とを構成要素として含む複合体であって、該固体高分子電解質膜および／または電極触媒層が本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を構成成分として含有するため、加工性、耐溶剤性、耐久性、耐熱性、機械特性だけでなくイオン伝導性にも優れており、燃料電池などの主要な部材として

好適に使用可能である。

加えて、本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体の製造方法によつても、固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質膜の両面に接合された電極触媒層とを構成要素として含む複合体であつて、該固体高分子電解質膜および／また5たは電極触媒層が本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を構成成分として含有する固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体を得ることができ、この固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体は、加工性、耐溶剤性、耐久性、耐熱性、機械特性だけでなくイオン伝導性にも優れているため、燃料電池などの主要な部材として好適に使用可能である。

請求の範囲

1. スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、濃硫酸中で測定した対数粘度が0.25から10d1/gの範囲にあるという条件またはメタンスルホン酸溶液中で測定した対数粘度が0.

5 1から50d1/gの範囲にあるという条件のいずれかを満たすポリベンザゾール系化合物。

2. スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、ベンザゾール系結合ユニットはランダム重合および／または

10 交互的重合により結合しており、濃硫酸中で測定した対数粘度が0.25から10d1/gの範囲にあるという条件またはメタンスルホン酸溶液中で測定した対数粘度が0.1から50d1/gの範囲にあるという条件のいずれかを満たすこと

とを特徴とする請求項1に記載のポリベンザゾール系化合物。

3. 80°C、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加し

15 た際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.01から1.0S/cmの範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のポリベンザ

ゾール系化合物。

4. ベンズオキサゾール系結合ユニットおよび／またはベンズチアゾール系結

20 合ユニットを含み、分子中に少なくとも1個のスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、メタンスルホン酸溶液中で測定した対数粘度が0.

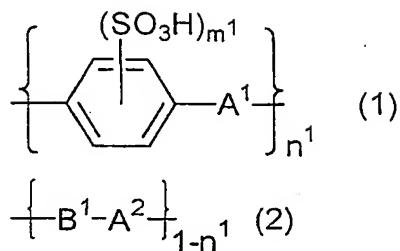
1から50d1/gの範囲にあり、80°C、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求め

られる導電率が、0.3から1.0S/cmの範囲にあることを特徴とする請求

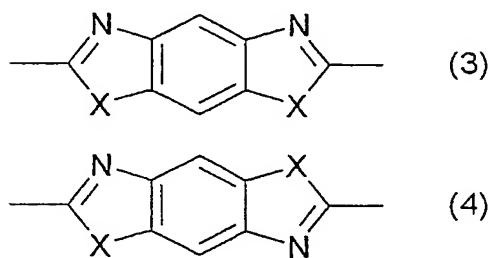
項3に記載のポリベンザゾール系化合物。

25 5. 下記の式(1)と式(2)で表わされる結合ユニットをn¹:(1-n¹)

のモル比で構成要素として含み、該モル比は0.5≤n¹≤1.0の式を満たすことを特徴とする請求項4に記載のポリベンザゾール系化合物。



(式 (1) および式 (2) においては、 m^1 は 1 から 4 の整数を表わし、 B^1 は 2 値の芳香族結合ユニットを表わし、 A^1 および A^2 は下記の式 (3) または式 (4) のいずれかの 2 値の結合ユニットを表わす。 A^1 および A^2 は同一であっても異なっていてもよい。)



(式(3)および式(4)においては、XはS原子またはO原子のいずれかを表わす。)

6. ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、80°C、
95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.001から1.0S/cmの範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のポリベンザゾール系化合物。

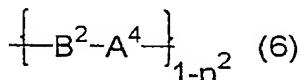
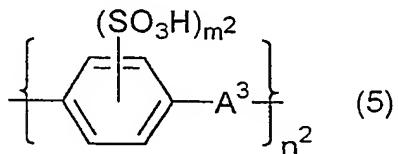
7. ベンズオキサゾール系結合ユニットおよびホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、80°C、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.01から1.0S/cmの範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のポリベンザゾール系化合物。

8. ベンズイミダゾール系結合ユニットを含み、170°C条件下でのN-メチルピロリドンへの溶解度が5% (w/w) 以上であり、濃硫酸中で測定した対数

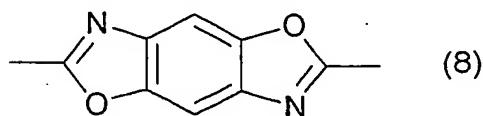
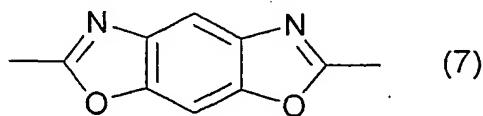
粘度が0.25から10dl/gの範囲であることを特徴とする請求項1に記載のポリベンザゾール系化合物。

9. ベンズオキサゾール系結合ユニットを含み、分子中に少なくとも1個のスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、メタンスルホン酸溶液中で測定した対数粘度が0.1から50dl/gの範囲にあり、40°C条件下でのジメチルスルホキシドへの溶解度が1% (w/w) 以上であることを特徴とする請求項1に記載のポリベンザゾール系化合物。

10. 下記の式(5)と式(6)で表わされる結合ユニットを n^2 : $(1-n^2)$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.85 \leq n^2 \leq 1.0$ の式を満たし、全スルホン酸基のうちアルカリ金属塩の形であるスルホン酸基は0から15モル%の範囲であることを特徴とする請求項9に記載のポリベンザゾール系化合物。



(式(5)および式(6)においては、 m^2 は1から4の整数を表わし、 B^2 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^3 および A^4 は下記の式(7)または式(8)のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。 A^3 および A^4 は同一であっても異なっていてもよい。)

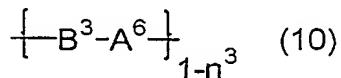
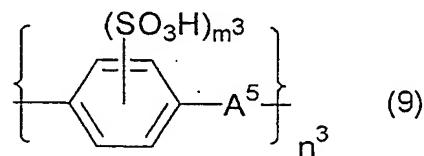


11. 80°C、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.0

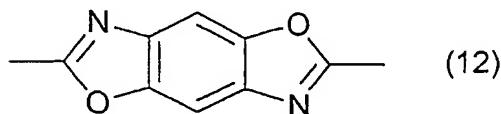
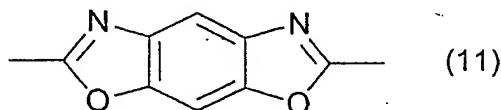
0.1から1.0 S/cmの範囲にあることを特徴とする請求項8に記載のポリベンザゾール系化合物。

12. ベンズオキサゾール系結合ユニットおよびスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、40°C条件下でのジメチルスルホキシドへの溶解度が1% (w/w) 以上であることを特徴とする請求項4に記載のポリベンズオキサゾール系化合物。

13. 下記の式(9)と式(10)で表わされる結合ユニットを n^3 : (1 - n^3) のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.85 \leq n^3 \leq 1.0$ の式を満たし、全スルホン酸基のうちアルカリ金属塩の形であるスルホン酸基は $0 \sim 10$ モル%の範囲であることを特徴とする請求項12に記載のポリベンザゾール系化合物。

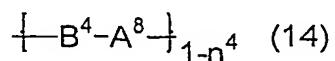
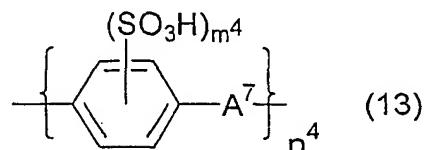


(式 (9) および式 (10) においては、 m^3 は 1 から 4 の整数を表わし、 B^3 は 2 値の芳香族結合ユニットを表わし、 A^5 および A^6 は下記の式 (11) または式 (12) のいずれかの 2 値の結合ユニットを表わす。 A^5 および A^6 は同一であつても異なっていてもよい。)

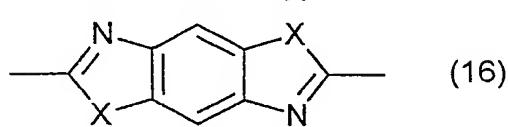
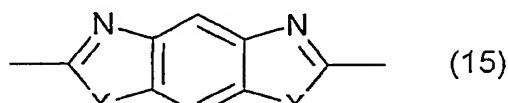


14. 分子中に 1. 5 meq/g 以上のスルホン酸基および/またはホスホン酸基を有し、25°Cの水に72時間浸漬した際の質量の減少が0から5% (w/w) の範囲であることを特徴とする請求項1に記載のポリベンザゾール系化合物。

15. 下記の式 (13) と式 (14) で表わされる結合ユニットを n^4 : (1 - n^4) のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.4 \leq n^4 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする請求項 14 に記載のポリベンザゾール系化合物。



5 (式 (13) および式 (14) においては、 m^4 は1から4の整数を表わし、 B^4 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^7 および A^8 は下記の式 (15) または式 (16) のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。 A^7 および A^8 は同一であっても異なっていてもよい。)



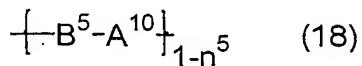
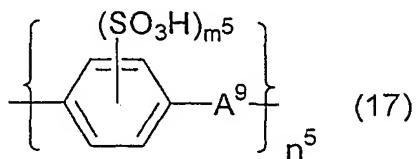
10 (式 (15) および式 (16) においては、XはS原子またはO原子のいずれかを表わす。)

16. 分子中に 1.5 meq/g 以上のスルホン酸基を有し、25°C の水に 72 時間浸漬した際の質量の減少が 0 から 5% (w/w) の範囲であることを特徴とする請求項 5 に記載のポリベンザゾール系化合物。

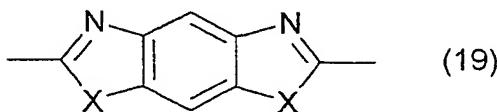
15 17. 分子中に 2.5 meq/g 以上のスルホン酸基および/またはホスホン酸基を有し、25°Cの水に72時間浸漬した際の質量の減少が0から5% (w/w) の範囲であり、40°C条件下でのジメチルスルホキシドへの溶解度が1% (w/w) 以上であることを特徴とする請求項1に記載のポリベンザゾール系化合物。

20 18. 下記の式 (17) と式 (18) で表わされる結合ユニットを n^5 : (1 - n^5) のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.85 \leq n^5 \leq 1.0$ の式

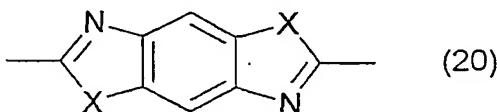
を満たすことを特徴とする請求項 1 7 に記載のポリベンザゾール系化合物。



(式 (17) および式 (18) においては、 n^5 は 1 から 4 の整数を表わし、 B^5 は 2 倍の芳香族結合ユニットを表わし、 A^9 および A^{10} は下記の式 (19) または式 (20) のいずれかの 2 倍の結合ユニットを表わす。 A^9 および A^{10} は同一であっても異なっていてもよい。)



(19)



(20)

(式 (19) および式 (20) においては、 X は S 原子または O 原子のいずれかを表わす。)

19. 80 °C、95 % RH の条件下で、周波数 10,000 Hz の電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.3 から 1.0 S/cm の範囲にあることを特徴とする請求項 1 8 に記載のポリベンザゾール系化合物。

20. 熱質量測定において、200 °C 昇温時点の質量を基準とした場合に 3 % 質量減少温度が 370 から 550 °C の範囲であることを特徴とする請求項 2 に記載のポリベンザゾール系化合物。

21. ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、熱質量測定において 200 °C 昇温時点の質量を基準とした場合に 3 % 質量減少温度が 400 から 550 °C の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリベンザゾール系化合物。

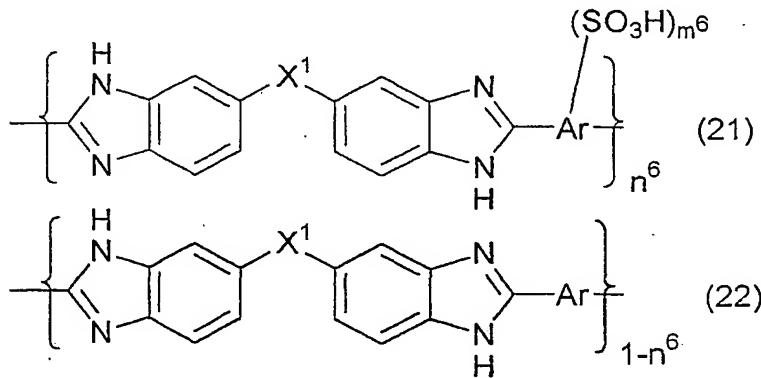
22. 170°C条件下でのN-メチルピロリドンへの溶解度が5% (w/w)以上であることを特徴とする請求項21に記載のポリベンザゾール系化合物。

23. 80°C、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.0

5 0.1から1.0S/cmの範囲にあることを特徴とする請求項22に記載のポリベンザゾール系化合物。

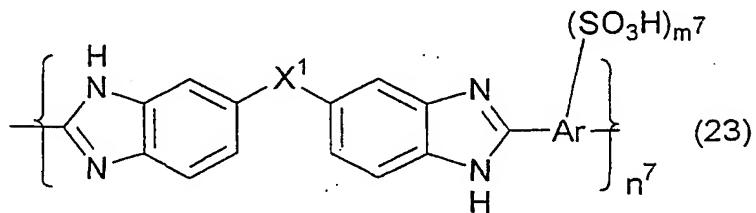
24. 下記の式(21)と式(22)で表わされる結合ユニットを n^6 : (1 - n^6)のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.2 \leq n^6 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする請求項1に記載のポリベンザゾール系化合物。

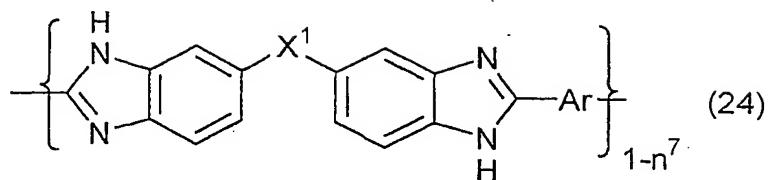
10



(式(21)および式(22)においては、 m^6 は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、 X^1 は- $O-$ 、- SO_2- 、- $C(CH_3)_2-$ 、- $C(CF_3)_2-$ 、- $OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わすものとする。)

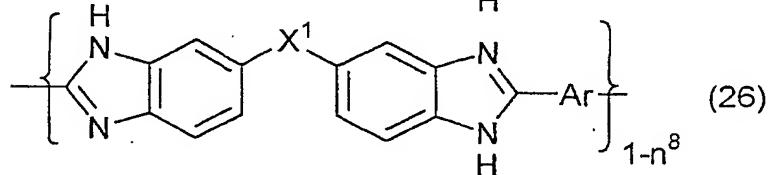
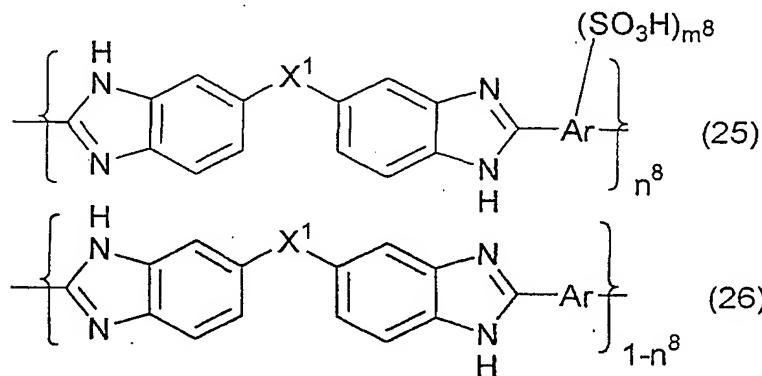
15 25. 下記の式(23)と式(24)で表わされる結合ユニットを n^7 : (1 - n^7)のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.2 \leq n^7 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする請求項3に記載のポリベンザゾール系化合物。





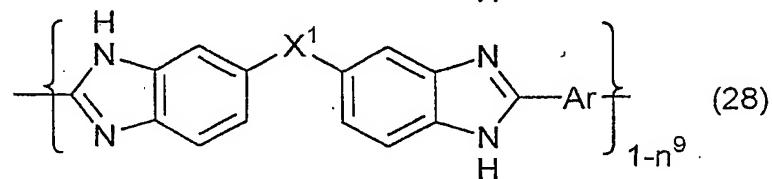
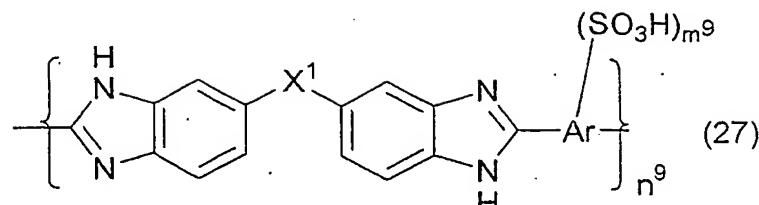
5 (式(23)および式(24)においては、 m^7 は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、 X^1 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わすものとする。)

26. 下記の式(25)と式(26)で表わされる結合ユニットを n^8 ：(1-n⁸)のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.2 \leq n^8 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする請求項8に記載のポリベンザゾール系化合物。



10 (式(25)および式(26)においては、 m^8 は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、 X^1 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わすものとする。)

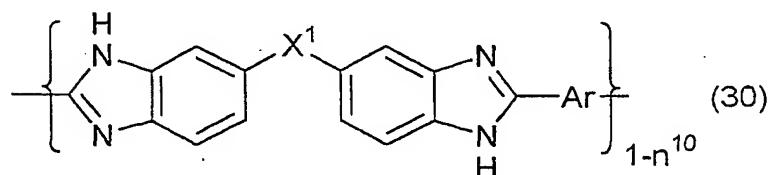
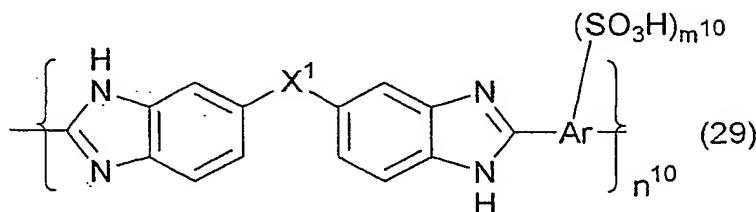
27. 下記の式(27)と式(28)で表わされる結合ユニットを n^9 ：(1-n⁹)のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.2 \leq n^9 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする請求項11に記載のポリベンザゾール系化合物。



(式 (27) および式 (28) においては、 m^9 は 1 から 4 の整数を表わし、 A_r は芳香族結合ユニットを表わし、 X^1 は $-O-$, $-SO_2-$, $-C(CH_3)_2-$,
5 $-C(CF_3)_2-$, $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、 Ph は 2 倍の芳香族結合ユニットを表わすものとする。)

28. 下記の式 (29) と式 (30) で表わされる結合ユニットを n^{10} : (1
- n^{10}) のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.2 \leq n^{10} \leq 1.0$ の式
を満たすことを特徴とする請求項 20 に記載のポリベンザゾール系化合物。

10



(式 (29) および式 (30) においては、 m^{10} は 1 から 4 の整数を表わし、 A_r は芳香族結合ユニットを表わし、 X^1 は $-O-$, $-SO_2-$, $-C(CH_3)_2-$,
- $C(CF_3)_2-$, $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、 Ph は 2 倍の芳香族結合ユニットを表わすものとする。)

15

29. ホスホン酸基を有するベンザゾール系結合ユニットを構成要素として含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする請求項1に記載のポリベンザゾール系化合物。

30. ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする請求項6に記載のポリベンザゾール系化合物。

31. ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする請求項7に記載のポリベンザゾール系化合物。

32. ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする請求項8に記載のポリベンザゾール系化合物。

33. ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする請求項11に記載のポリベンザゾール系化合物。

34. ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする請求項17に記載のポリベンザゾール系化合物。

35. ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする請求項21に記載のポリベンザゾール系化合物。

36. ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする請求項22に記載のポリベンザゾール系化合物。

37. ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする請求項23に記載のポリベンザゾール系化合物。

38. スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含む請求項1から37のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物と、イオン性基を有さないポリベンザゾール化合物とを主要な構成成分として含有する樹脂組成物。

39. 請求項1から37のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物を主要

な構成成分として含有する樹脂成形物。

4 0. 請求項 1 から 3 7 のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物を主要な構成成分として含有する固体高分子電解質膜。

4 1. 固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質膜の両面に接合された電極触媒層とを構成要素として含む複合体であって、該固体高分子電解質膜および／または電極触媒層が請求項 1 から 3 7 のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物を構成成分として含有することを特徴とする固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体。

4 2. 固体高分子電解質膜および／または電極触媒層の構成成分であるポリベンザゾール系化合物は分子中に 2. 5 meq / g 以上のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有することを特徴とする請求項 4 1 に記載の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体。

4 3. 固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質膜の両面に接合された電極触媒層とをバインダを用いて接着させる工程を含む複合体の製造方法であって、該固体高分子電解質膜および／または電極触媒層は請求項 1 から 3 7 のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物を構成成分として含有し、該バインダも請求項 1 から 3 7 のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物を構成成分として含有することを特徴とする固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体の製造方法。

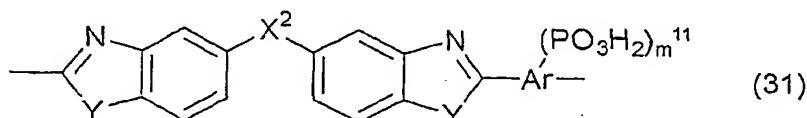
4 4. 固体高分子電解質膜および／または電極触媒層の構成成分であるポリベンザゾール系化合物が分子中に 2. 5 meq / g 以上のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有し、バインダの構成成分であるポリベンザゾール系化合物も分子中に 2. 5 meq / g 以上のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有することを特徴とする請求項 4 3 に記載の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体の製造方法。

補正書の請求の範囲

[2002年4月2日 (02. 04. 02) 國際事務局受理: 出願当初の請求の範囲29-44は
補正された; 新しい請求の範囲45が加えられた;
他の請求の範囲は変更なし。 (8頁)]

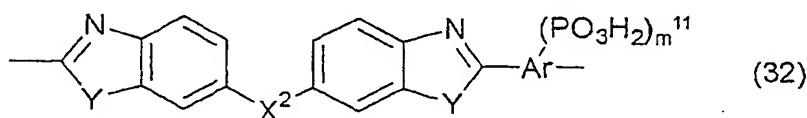
29. (補正後) 下記の式 (31) ~ (34) より選ばれる結合ユニットを含
有することを特徴とする請求項 1 に記載のポリベンザゾール系化合物。

5



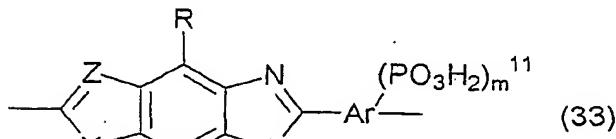
(31)

10

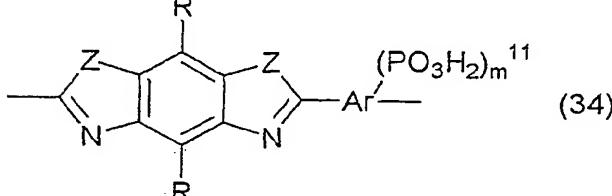


(32)

15



(33)



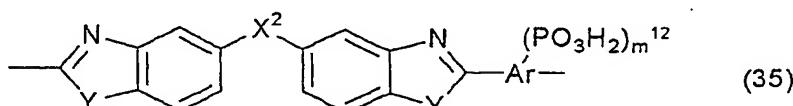
(34)

20

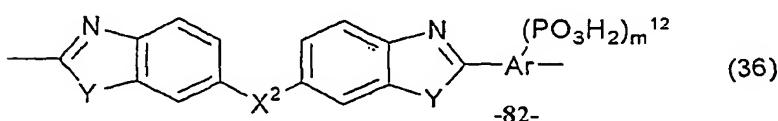
(式 (31) から (34) においては、 m^{11} は 1 から 4 の整数を表わし、Ar は
芳香族結合ユニットを表わし、 X^2 は $-O-$, $-SO_2-$, $-S-$, $-CO-$, $-CH_2-$,
 $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、Y は NH 基、
S 原子、または O 原子であり、Z は S 原子または O 原子であり、Ph は 2 個の
芳香族結合ユニットを表わし、R は H 原子またはメチル基を表わすものとす
る。)

25

30. (補正後) 下記の式 (35) ~ (38) より選ばれる結合ユニットを含
有することを特徴とする請求項 6 に記載のポリベンザゾール系化合物。

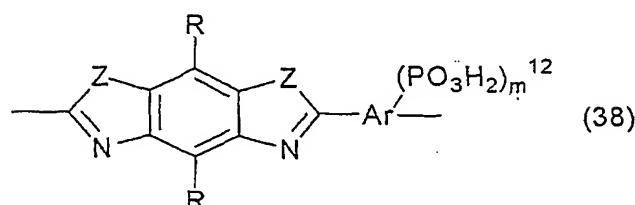
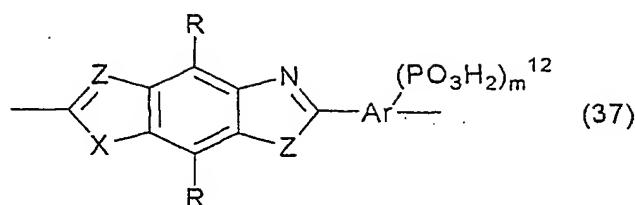


(35)



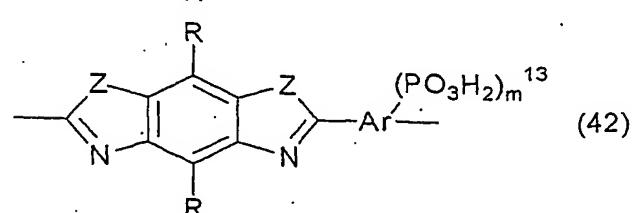
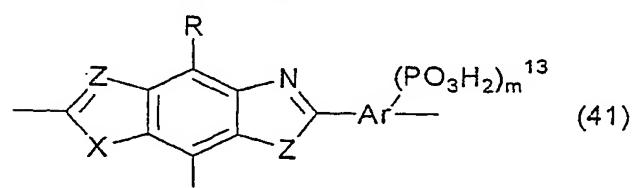
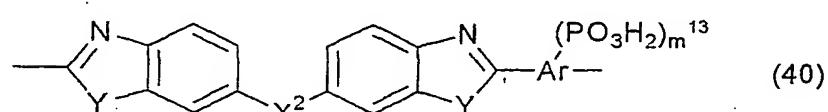
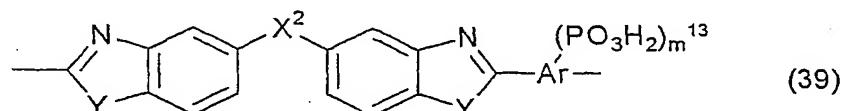
(36)

補正された用紙 (条約第19条)



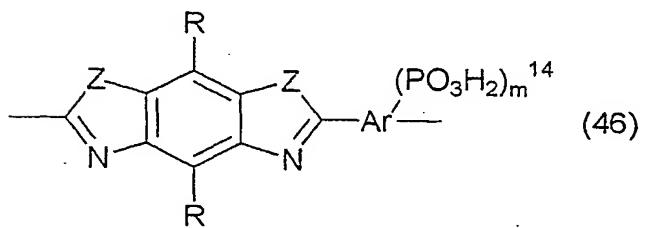
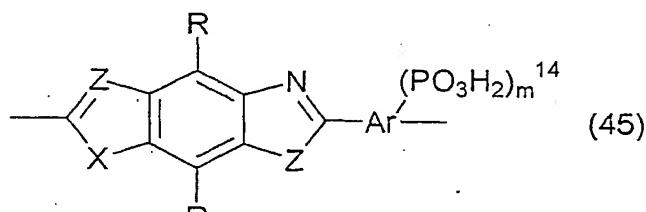
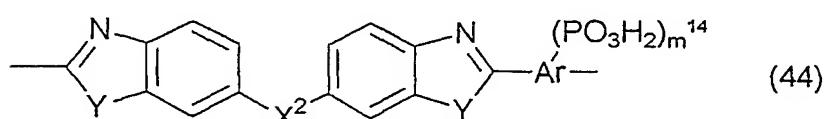
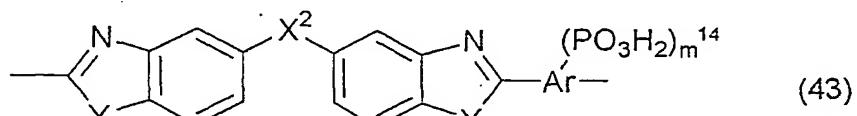
10 (式 (35) から (38) においては、 m^{12} は 1 から 4 の整数を表わし、Ar は芳香族結合ユニットを表わし、 X^2 は $-O-$, $-SO_2-$, $-S-$, $-CO-$, $-CH_2-$, $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、Y は NH 基、S 原子、または O 原子であり、Z は S 原子または O 原子であり、Ph は 2 倍の芳香族結合ユニットを表わし、R は H 原子またはメチル基を表わすものとする。)

31. (補正後) 下記の式 (39) ~ (42) より選ばれる結合ユニットを含有することを特徴とする請求項 7 に記載のポリベンザゾール系化合物。



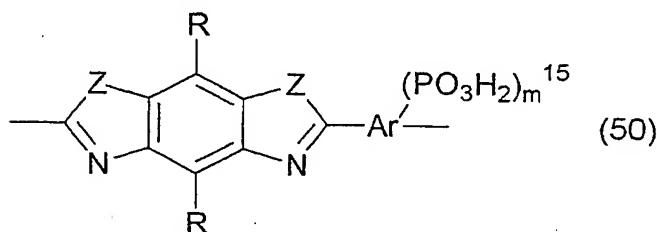
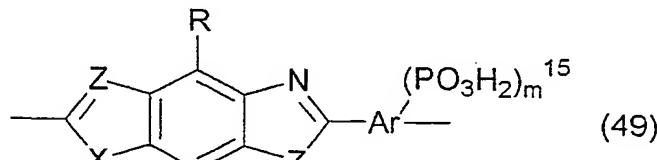
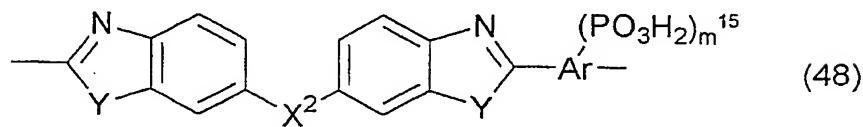
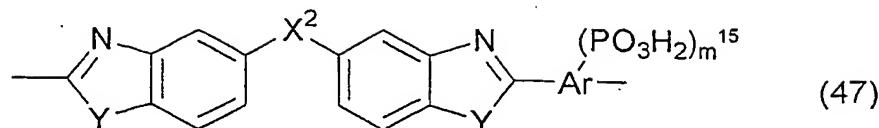
(式(39)から(42)においては、 m^{13} は1から4の整数を表わし、 A_r は芳香族結合ユニットを表わし、 X^2 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、YはNH基、S原子、またはO原子であり、ZはS原子またはO原子であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わし、RはH原子またはメチル基を表わすものとする。)

32. (補正後) 下記の式(43)～(46)より選ばれる結合ユニットを含有することを特徴とする請求項8に記載のポリベンザゾール系化合物。



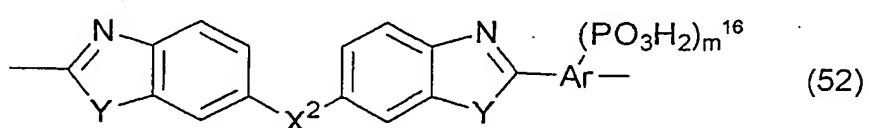
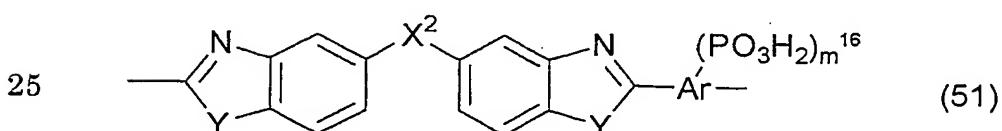
(式(43)から(46)においては、 m^{14} は1から4の整数を表わし、 A_r は芳香族結合ユニットを表わし、 X^2 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、YはNH基、S原子、またはO原子であり、ZはS原子またはO原子であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わし、RはH原子またはメチル基を表わすものとする。)

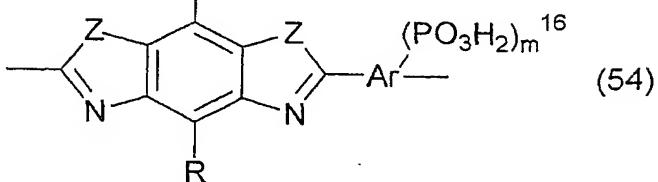
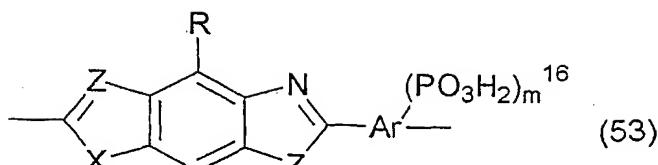
33. (補正後) 下記の式(47)～(50)より選ばれる結合ユニットを含有することを特徴とする請求項11に記載のポリベンザゾール系化合物。



(式 (47) から (50) においては、 m^{15} は 1 から 4 の整数を表わし、 A_r は芳香族結合ユニットを表わし、 X^2 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、 Y は NH 基、 S 原子、または O 原子であり、 Z は S 原子または O 原子であり、 Ph は 2 倍の芳香族結合ユニットを表わし、 R は H 原子またはメチル基を表わすものとする。)

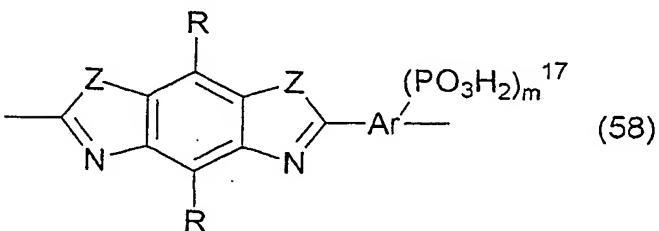
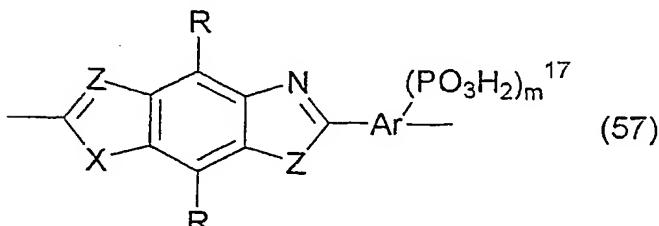
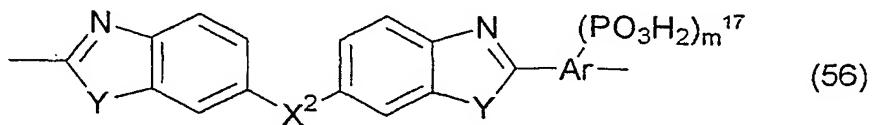
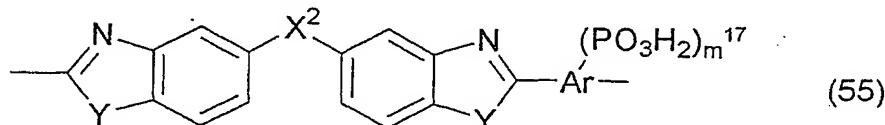
34. (補正後) 下記の式 (51) ~ (54) より選ばれる結合ユニットを含有することを特徴とする請求項 17 に記載のポリベンザゾール系化合物。





10 (式 (51) から (54) においては、 m^{16} は 1 から 4 の整数を表わし、Ar は芳香族結合ユニットを表わし、 X^2 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OPhO}-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、Y は NH 基、S 原子、または O 原子であり、Z は S 原子または O 原子であり、Ph は 2 個の芳香族結合ユニットを表わし、R は H 原子またはメチル基を表わすものとする。)

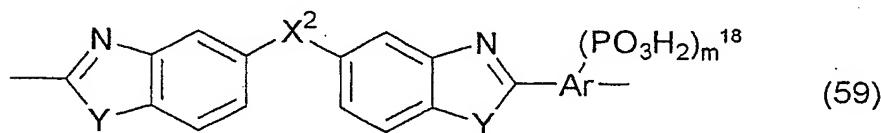
15 35. (補正後) 下記の式 (55) ~ (58) より選ばれる結合ユニットを含有することを特徴とする請求項 21 に記載のポリベンザゾール系化合物。



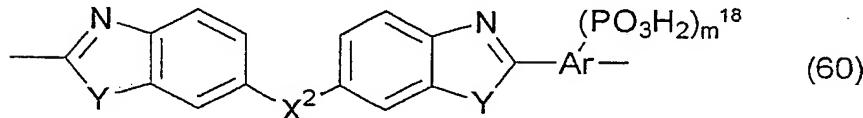
(式 (55) から (58) においては、 m^{17} は 1 から 4 の整数を表わし、 A_r は芳香族結合ユニットを表わし、 X^2 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OPhO}-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、 Y は NH 基、 S 原子、または O 原子であり、 Z は S 原子または O 原子であり、 Ph は 2 倍の芳香族結合ユニットを表わし、 R は H 原子またはメチル基を表わすものとする。)

36. (補正後) 下記の式 (59) ~ (62) より選ばれる結合ユニットを含有することを特徴とする請求項 22 に記載のポリベンザゾール系化合物。

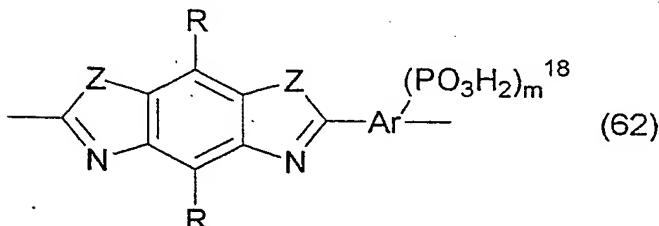
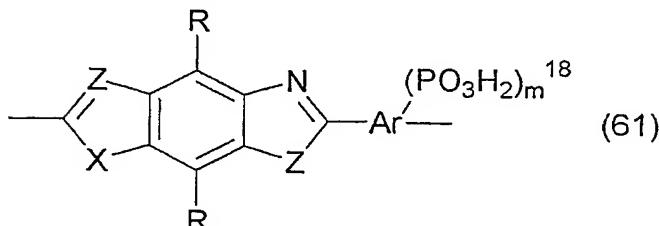
10



15



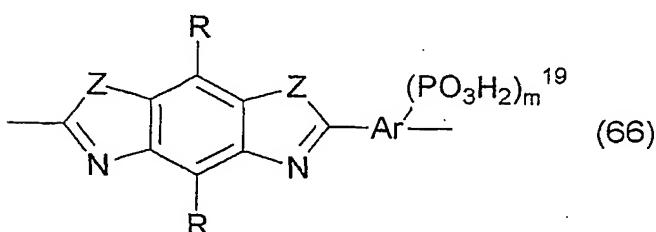
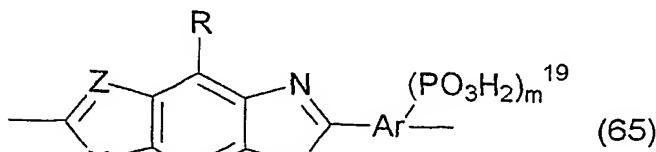
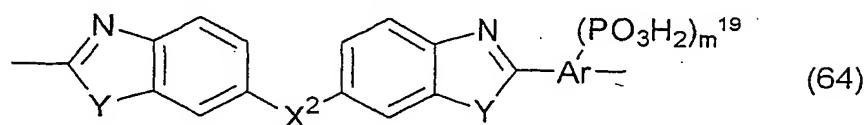
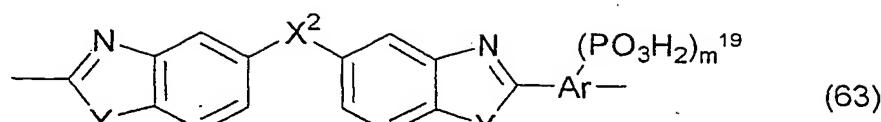
20



25

(式 (59) から (62) においては、 m^{18} は 1 から 4 の整数を表わし、 A_r は芳香族結合ユニットを表わし、 X^2 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OPhO}-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、 Y は NH 基、 S 原子、または O 原子であり、 Z は S 原子または O 原子であり、 Ph は 2 倍の芳香族結合ユニットを表わし、 R は H 原子またはメチル基を表わすものとする。)

37. (補正後) 下記の式 (63) ~ (66) より選ばれる結合ユニットを含有することを特徴とする請求項 23 に記載のポリベンザゾール系化合物。



15 (式 (63) から (66) においては、 m^{19} は 1 から 4 の整数を表わし、Ar は芳香族結合ユニットを表わし、 X^2 は $-O-$, $-SO_2-$, $-S-$, $-CO-$, $-CH_2-$, $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、Y は NH 基、S 原子、または O 原子であり、Z は S 原子または O 原子であり、Ph は 2 倍の芳香族結合ユニットを表わし、R は H 原子またはメチル基を表わすものとする。)

20 38. (補正後) スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットが 2, 2' -ジスルホ-4, 4' -ビフェニルジカルボン酸結合ユニットであることを特徴とする請求項 1 に記載のポリベンザゾール系化合物。

25 39. (補正後) スルホン酸基および/またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含む請求項 1 から 38 のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物と、イオン性基を有さないポリベンザゾール化合物とを主要な構成成分として含有する樹脂組成物。

40. (補正後) 請求項 1 から 38 のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物を主要な構成成分として含有する樹脂成形物。

41. (補正後) 請求項 1 から 38 のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合

物を主要な構成成分として含有する固体高分子電解質膜。

4 2. (補正後) 固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質膜の両面に接合された電極触媒層とを構成要素として含む複合体であつて、該固体高分子電解質膜および／または電極触媒層が請求項 1 から 3 8 のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物を構成成分として含有することを特徴とする固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体。

4 3. (補正後) 固体高分子電解質膜および／または電極触媒層の構成成分であるポリベンザゾール系化合物は分子中に 2. 5 m e q / g 以上のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有することを特徴とする請求項 4 2 に記載の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体。

4 4. (補正後) 固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質膜の両面に接合された電極触媒層とをバインダを用いて接着させる工程を含む複合体の製造方法であつて、該固体高分子電解質膜および／または電極触媒層は請求項 1 から 3 8 のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物を構成成分として含有し、該バインダも請求項 1 から 3 8 のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物を構成成分として含有することを特徴とする固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体の製造方法。

4 5. (追加) 固体高分子電解質膜および／または電極触媒層の構成成分であるポリベンザゾール系化合物が分子中に 2. 5 m e q / g 以上のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有し、バインダの構成成分であるポリベンザゾール系化合物も分子中に 2. 5 m e q / g 以上のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有することを特徴とする請求項 4 4 に記載の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体の製造方法。

FIG.1

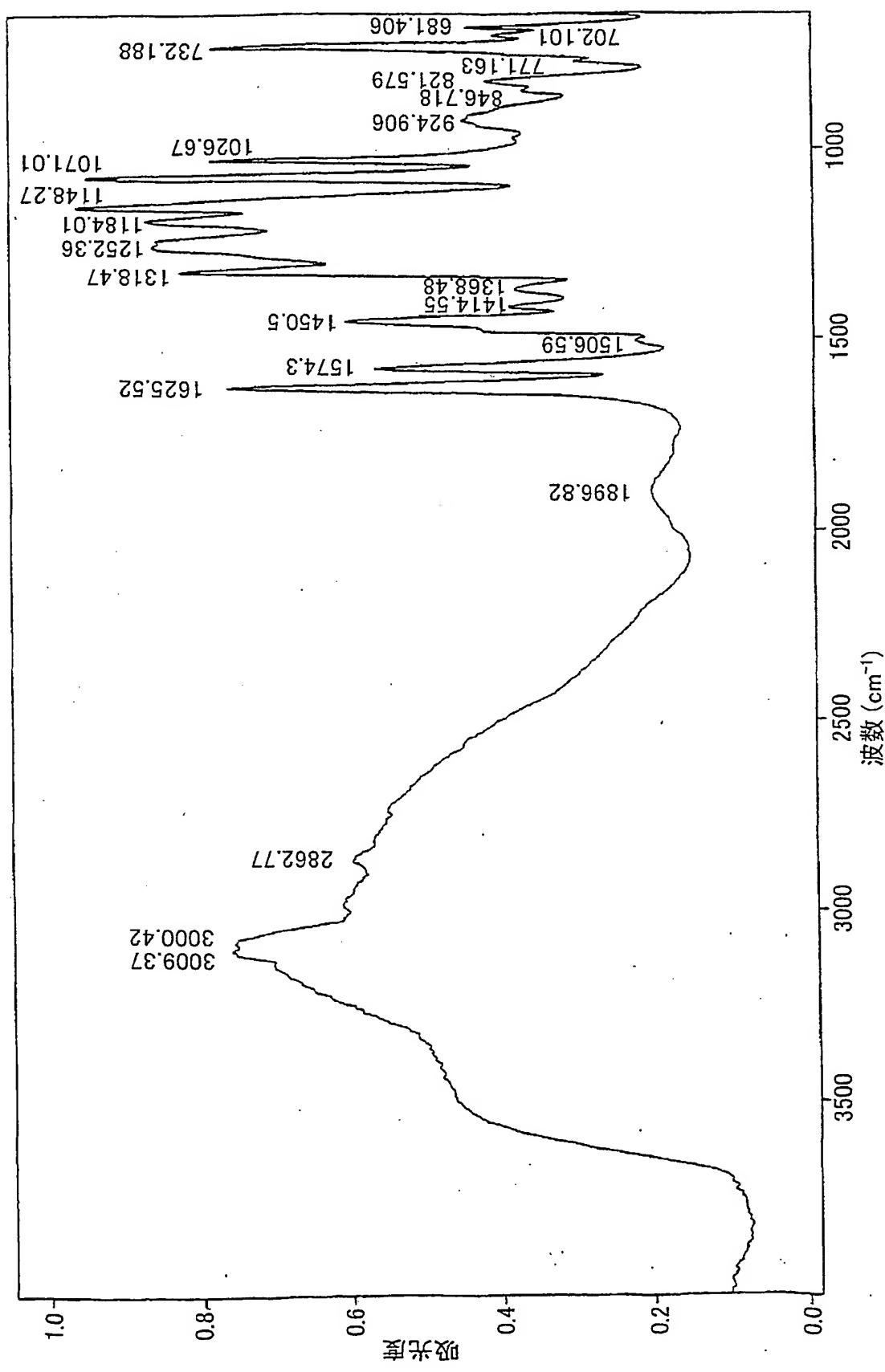


FIG.2

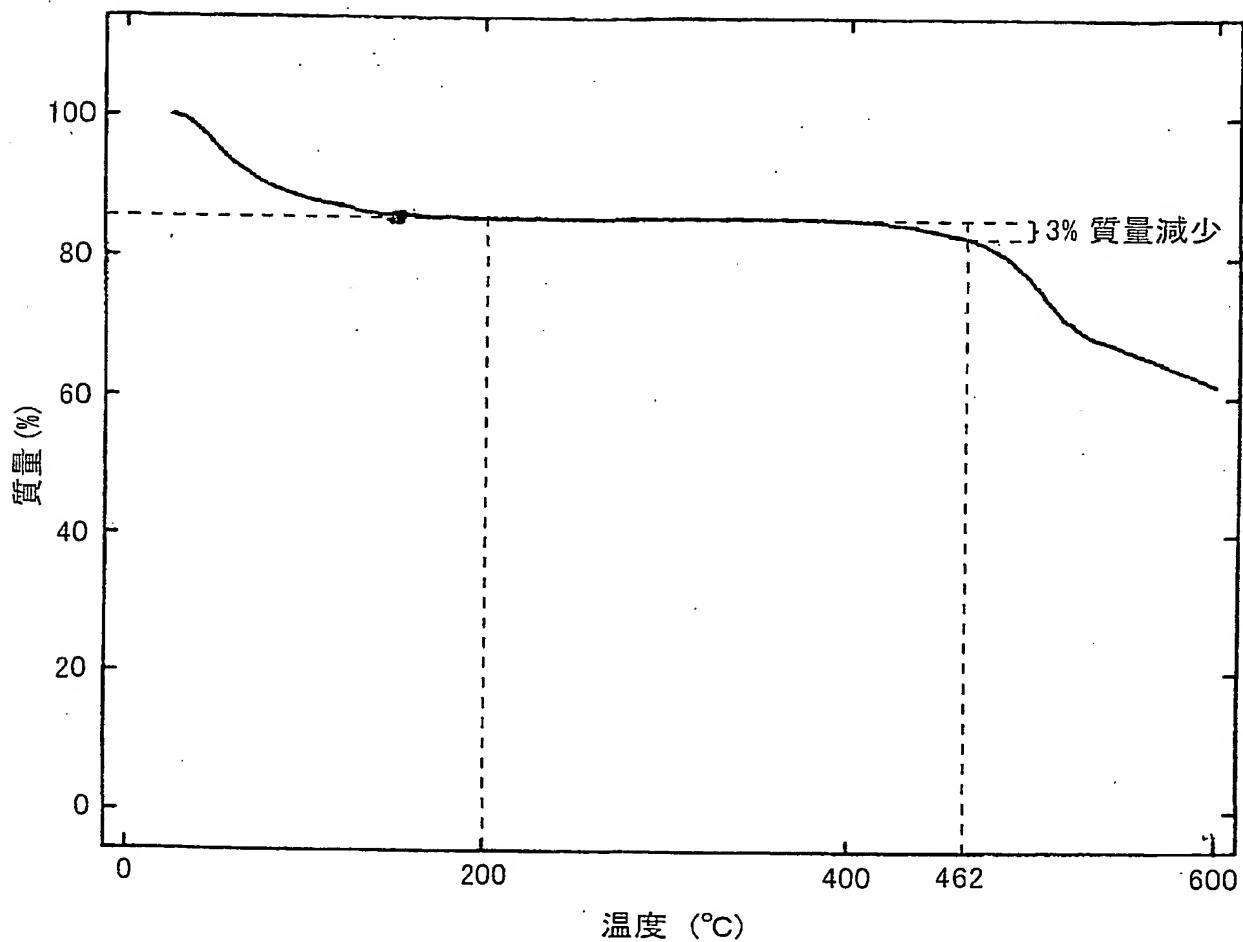


FIG.3

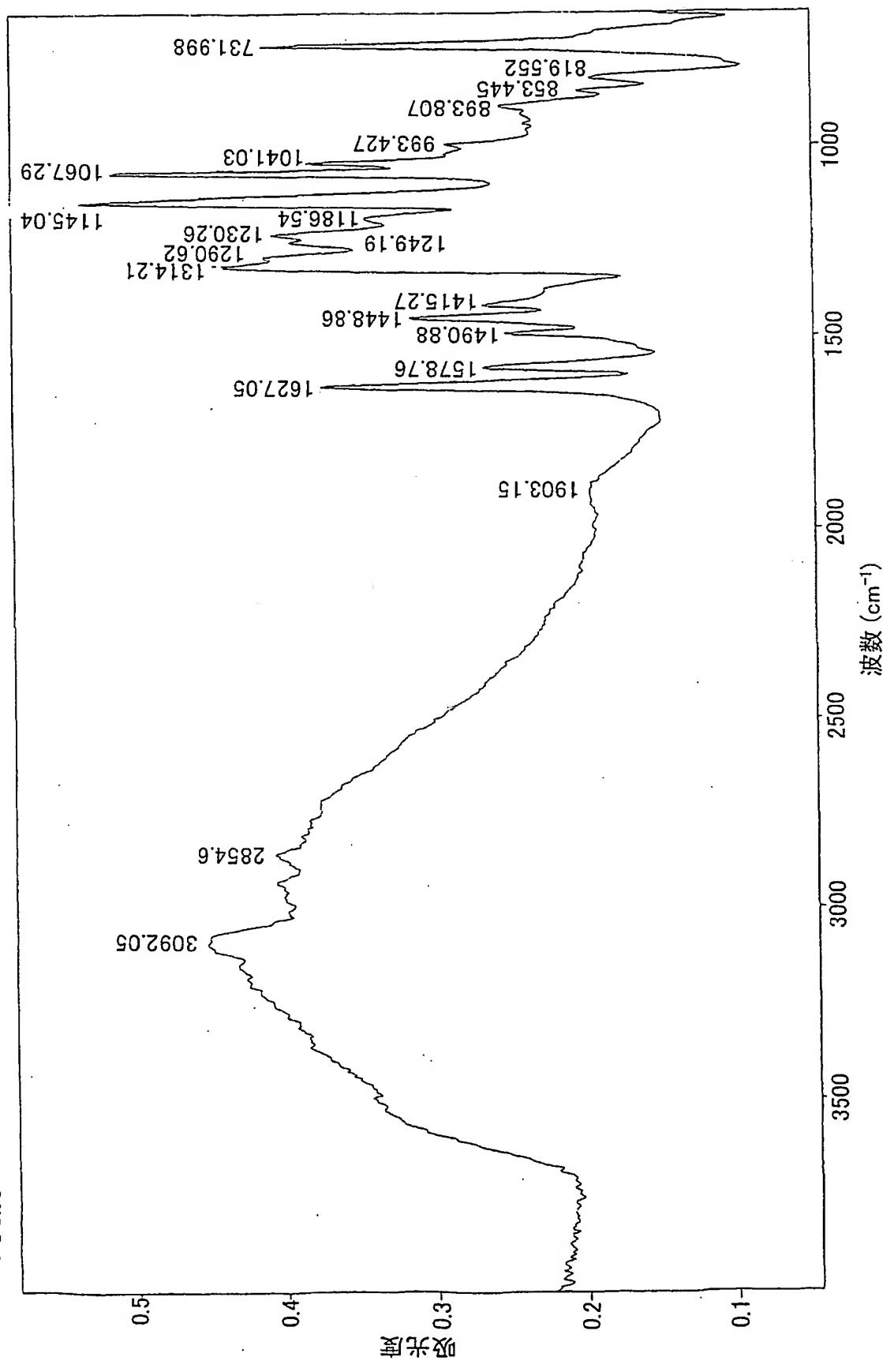


FIG.4

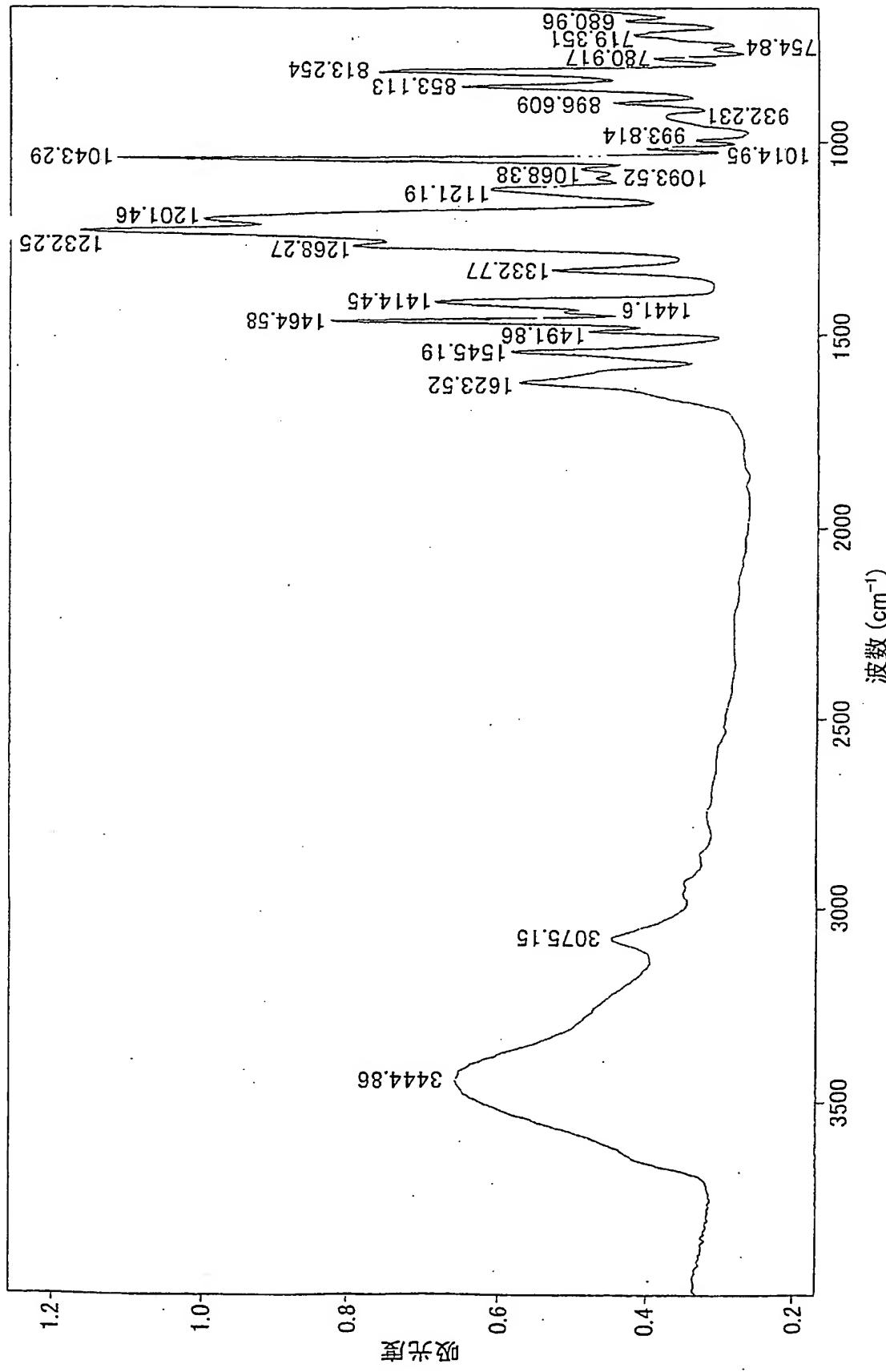


FIG.5

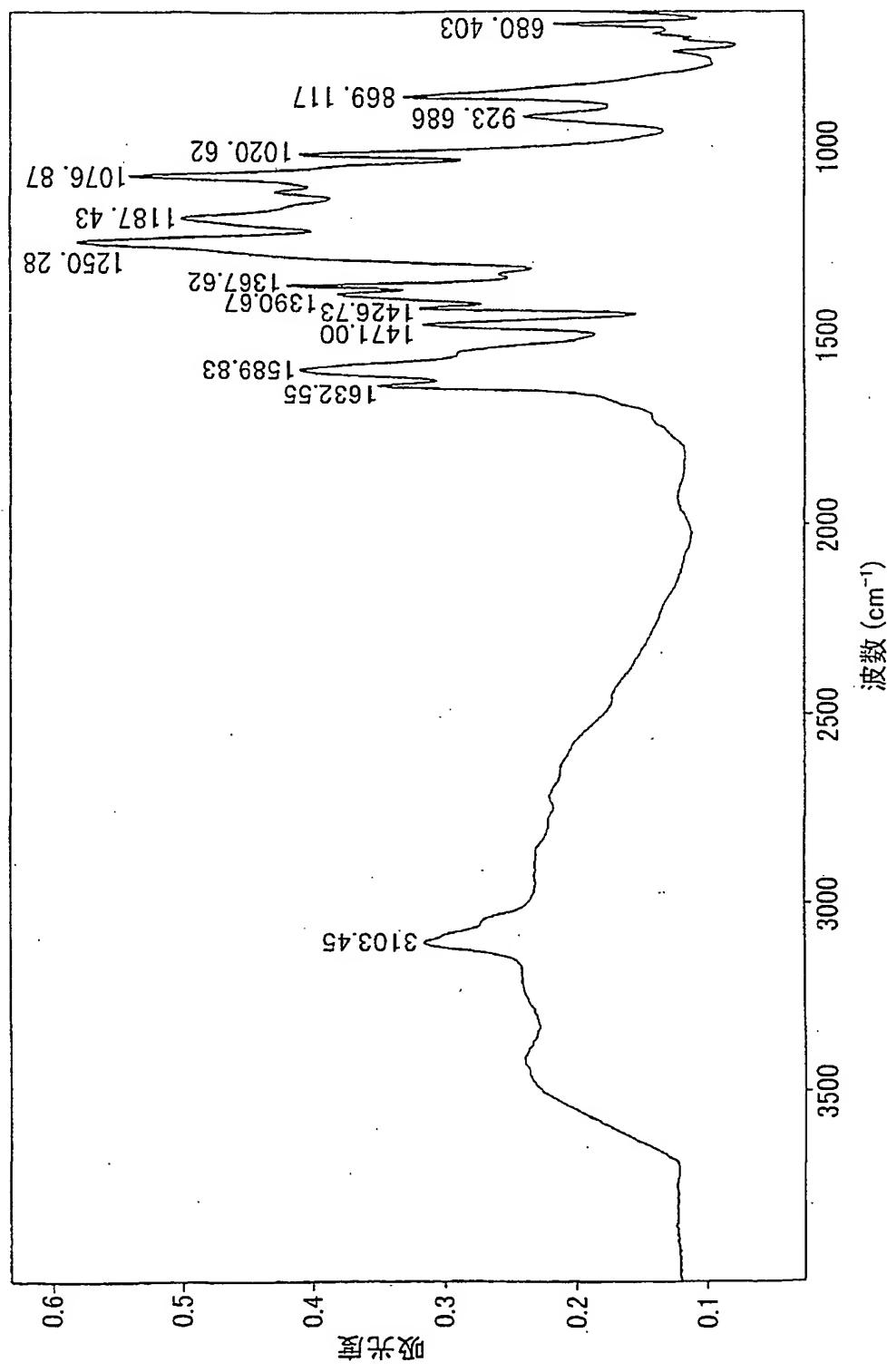
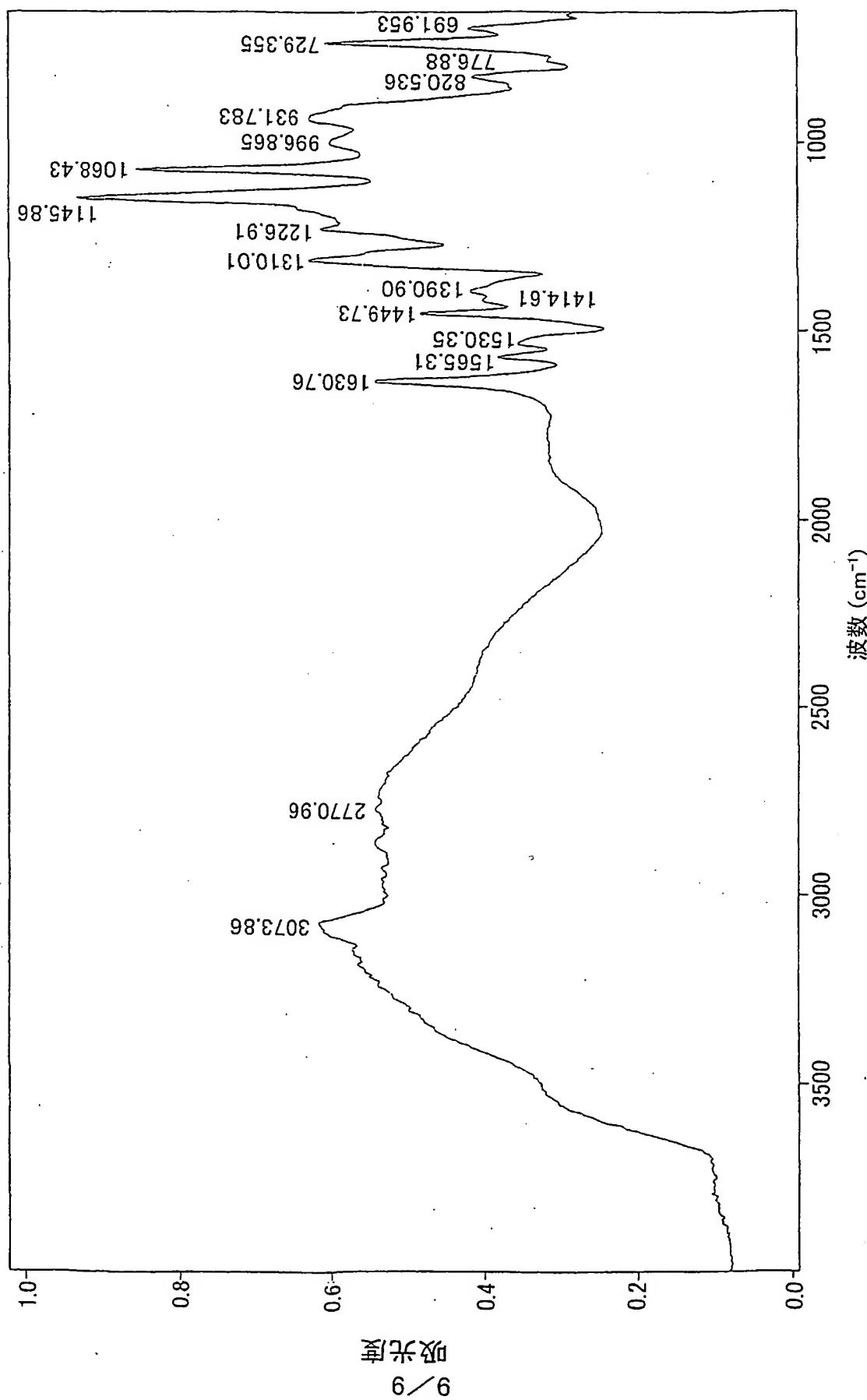


FIG. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09885

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C08G73/06, H01B1/06, H01B1/12, H01M8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C08G73/00-73/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5492996 A (The United States of America as Represented by the Secretary of the Air Force), 20 February, 1996 (20.02.1996), page 3, left column, line 58 (Family: none)	1-5, 8-20, 39
X	WO 94/14203 A1 (Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung E.V.), 23 June, 1994 (23.06.1994), Patentansprüche & US 5723086 A & JP 8-504293 A	1-4, 6-9, 11, 12, 14, 17, 20-23, 29-44
X	US 3574169 A (The United States of America as Represented by the Secretary of the Air Force), 06 April, 1971 (06.04.1971), page 10, formula (B) (Family: none)	1-4, 14, 17, 20, 39
X	Ahmad, Z. et al., "Mechanical properties of hybrid materials consisting of benzoxazole copolymers and silica", Polym. Mater. Sci. Eng., (1993), 70, pages 303 to 304	1-4, 6-8, 11, 14, 17, 20-23, 39

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"B" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
23 January, 2002 (23.01.02)Date of mailing of the international search report
05 February, 2002 (05.02.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09885

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	R. J. SPRY et al., "Anisotropic Ionic Conductivity of Lithium-Doped Sulfonated PBI", J. Polym. Sci., part B: Polym. Phys., (1997), 35(17), pages 2925 to 2933	1-4, 6-8, 11, 14, 17, 20-23, 39
A	JP 9-110982 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 28 April, 1997 (28.04.1997), Full text (Family: none)	1-44
A	US 5599639 A (Hoechst Celanese Corporation), 04 February, 1997 (04.02.1997), Full text & JP 9-110982 A	1-44

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C08G73/06, H01B1/06, H01B1/12, H01M8/02, H01M8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C08G73/00-73/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5492996 A (The United States of America as represented by the Secretary of the Air Force) 1996. 02. 20, 第3頁左欄第58行目 (ファミリーなし)	1-5, 8-20, 39
X	WO 94/14203 A1 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 1994. 06. 23, Patentansprüche & US 5723086 A & JP 8-504293 A	1-4, 6-9, 11, 12, 14, 17, 20-23, 29-44

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 01. 02

国際調査報告の発送日

05.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

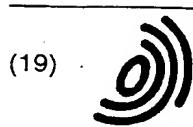
天野 宏樹

4 J 2941



電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	U S 3 5 7 4 1 6 9 A (The United States of America as represented by the Secretary of the Air Force) 1 9 7 1 . 0 4 . 0 6 , 第 1 0 頁式 (B) (ファミリーなし)	1-4, 14, 17, 20, 39
X	Ahmad, Z. et al., "Mechanical properties of hybrid materials consisting of benzoxazole copolymers and silica" Polym. Mater. Sci. Eng., 1993, 70, pp. 303-304	1-4, 6-8, 11, 14, 17, 20-23, 39
X	R. J. SPRY et al., "Anisotropic Ionic Conductivity of Lithium-Doped Sulfonated PBI" J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 1997, 35(17), pp. 2925-2933	1-4, 6-8, 11, 14, 17, 20-23, 39
A	J P 9-1 1 0 9 8 2 A (日本合成ゴム株式会社) 1 9 9 7 . 0 4 . 2 8 , 全文 (ファミリーなし)	1-44
A	U S 5 5 9 9 6 3 9 A (Hoechst Celanese Corporation) 1 9 9 7 . 0 2 . 0 4 , 全文 & J P 9-1 1 0 9 8 2 A	1-44



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 354 907 A1

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION
published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:
22.10.2003 Bulletin 2003/43

(51) Int Cl.7: C08G 73/06, H01B 1/06,
H01B 1/12, H01M 8/02,
H01M 8/10

(21) Application number: 01982763.3

(22) Date of filing: 12.11.2001

(86) International application number:
PCT/JP01/09885

(87) International publication number:
WO 02/038650 (16.05.2002 Gazette 2002/20)

(84) Designated Contracting States:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR

(30) Priority: 13.11.2000 JP 2000345606
13.11.2000 JP 2000345604
15.11.2000 JP 2000348327
15.11.2000 JP 2000348328
09.01.2001 JP 2001001615
10.01.2001 JP 2001002661
30.03.2001 JP 2001101021
30.03.2001 JP 2001101022

(71) Applicant: Toyo Boseki Kabushiki Kaisha
Osaka-shi, Osaka 530-8230 (JP)

(72) Inventors:

- SAKAGUCHI,Y.
TOYO BOSEKI KABUSIKI KAISHA RES. CEN.
Ohtsu-shi, Shiga 520-0292 (JP)
- KITAMURA,K.
TOYO BOSEKI KABUSIKI KAISHA RES. CEN.
Ohtsu-shi, Shiga 520-0292 (JP)

- TAGUCHI,H.
TOYO BOSEKI KABUSIKI KAISHA RES. CEN.
Ohtsu-shi, Shiga 520-0292 (JP)
- NAKAO,J.
TOYO BOSEKI KABUSIKI KAISHA RESEARCH
CEN.
Ohtsu-shi, Shiga 520-0292 (JP)
- HAMAMOTO,S.
TOYO BOSEKI KABUSIKI KAISHA RES.CEN.
Ohtsu-shi, Shiga 520-0292 (JP)
- TACHIMORI,H.
TOYO BOSEKI KABUSIKI KAISHA RES.CEN.
Ohtsu-shi, Shiga 520-0292 (JP)
- TAKASE,S.
TOYO BOSEKI KABUSIKI KAISHA RES. CEN.
Ohtsu-shi, Shiga 520-0292 (JP)

(74) Representative: Müller-Boré & Partner
Patentanwälte
Grafinger Strasse 2
81671 München (DE)

(54) **POLYBENZAZOLE COMPOUND HAVING SULFO GROUP AND/OR PHOSPHONO GROUP, RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME, MOLDED RESIN, SOLID POLYMER ELECTROLYTE FILM, SOLID ELECTROLYTE FILM/ELECTRODE CATALYST LAYER COMPOSITE, AND PROCESS FOR PRODUCING THE COMPOSITE**

(57) An object of the present invention is to obtain a novel polymeric material capable of forming a solid polymer electrolyte excellent not only in processability, solvent resistance and durability/stability but also in ion conductivity by introducing sulfonic acid group or phosphonic acid group into a polybenzazole compound having excellent properties in view of heat resistance, solvent resistance, mechanical characteristics and the like.

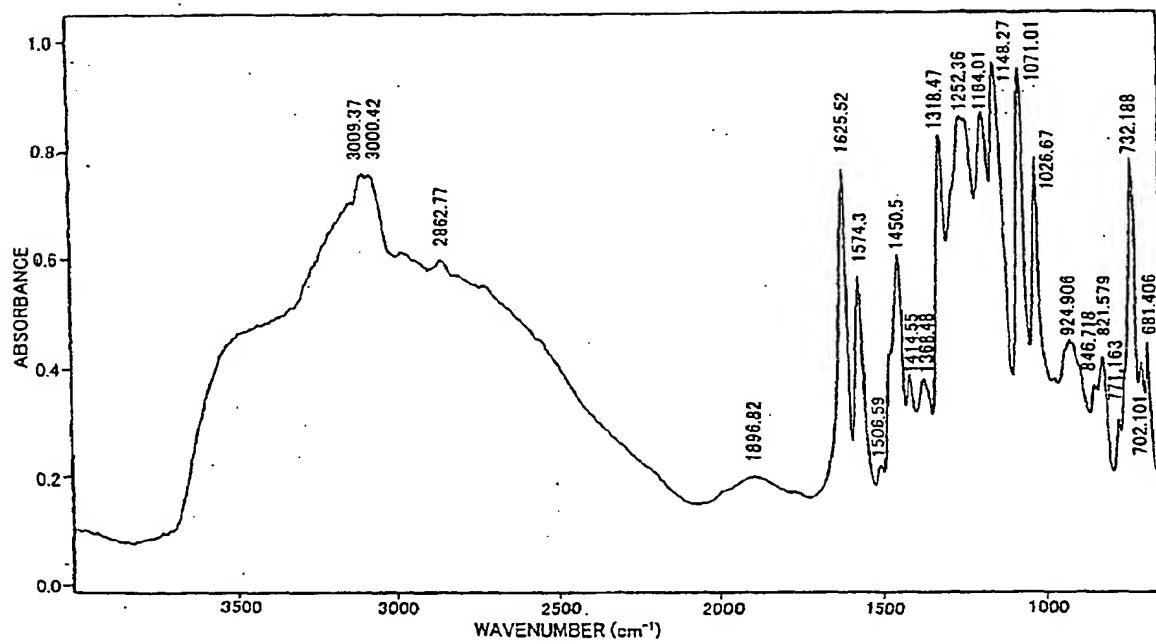
Means attaining the object of the present invention is a polybenzazole compound including an aromatic dicarboxylic acid bond unit having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group and satisfying either a condi-

tion that inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid is in the range of 0.25 to 10 dl/g or a condition that inherent viscosity measured in a methanesulfonic acid solution is in the range of 0.1 to 50 dl/g.

The object of the present invention can be attained also by a resin composition containing the aforementioned polybenzazole compound, a resin molding, a solid polymer electrolyte membrane, a solid polymer electrolyte membrane/electrode assembly and a method of preparing the solid polymer electrolyte membrane/electrode assembly.

EP 1 354 907 A1

FIG.1



Description

Technical Field

5 [0001] The present invention relates to a polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group useful as a solid polymer electrolyte membrane, a resin composition containing the same, a resin molding, a solid polymer electrolyte membrane, a solid polymer electrolyte membrane/electrode assembly and a method of preparing the assembly.

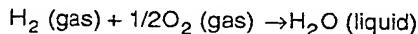
10 Background Art

15 [0002] At present, fuel cell is watched with interest as a candidate for the power generation system friendly to the terrestrial environment substituting for thermal power generation. The fuel cell is not the kind of the so-called dry cell or storage cell used by storing electricity. While water generates hydrogen and oxygen when electrically hydrolyzed, the fuel cell utilizes a principle reverse thereto. In other words, the fuel cell is a new power generation system directly converting chemical energy to electric energy by electrochemical reaction of hydrogen and oxygen through a catalyst or the like.

20 [0003] The fuel cell is not restricted by the Carnot cycle since the same is a power generation system directly converting chemical energy to electric energy, and theoretically has remarkably superior generation efficiency as compared with thermal power generation since the same causes neither heat transfer loss nor mechanical loss. However, even the fuel cell cannot entirely convert thermal energy obtained in combustion, i.e., change of enthalpy (denoted by ΔH) to electric energy but can merely convert change of Gibbs free energy (denoted by ΔG) to electric energy.

25 [0004] In practice, theoretically possible maximum efficiency (theoretical efficiency) of a fuel cell fueled by hydrogen is:

25



30 $\Delta H = -285.83 \text{ kJ/mol}$

$\Delta G = -237.13 \text{ kJ/mol}$

Hence,

$$\Delta G/\Delta H \times 100 = 82.9 \%$$

35

[0005] Thus, the theoretical efficiency of the fuel cell exhibits a high value by far exceeding the theoretical efficiency of a heat engine shown by the Carnot cycle. Similarly, the theoretical efficiency exhibits a value exceeding 90 % also when the fuel cell is fueled by methane or alcohol.

40 [0006] However, it is difficult to approach the theoretical efficiency in an actual fuel cell at the present stage. The reason for this is that various energy loss takes place in the fuel cell and a supplemental apparatus for the fuel cell and the energy is discharged from the fuel cell as thermal energy.

[0007] At present, loss in the fuel cell is the maximum loss in the power generation system formed by the fuel cell, and the power generation efficiency of the fuel cell can be remarkably improved by reducing such loss.

45 [0008] For the aforementioned reason, active research and development are performed in various fields, to develop various types of fuel cells such as phosphoric acid-, solid polymer-, molten carbonate- and solid electrolyte-type cells. [0009] Among these fuel cells, the solid polymer electrolyte fuel cell (also abbreviated as PEFC) operating at a lower temperature as compared with other types of fuel cells has small constraint in the materials used such that the same can be prepared from a low-priced material such as plastic, carbon or stainless steel for readily reducing the cost, and is gathering interests. Further, the PEFC can be miniaturized as compared with other types of fuel cells and is suitable to a mobile power source or a small capacity power source.

50 [0010] The history of development of the PEFC was first started by General Electric, U.S.A., in the latter half of 1950s, and a fuel cell utilizing hydrogen/oxygen having output power of 1 kW was embarked on the spaceship Gemini in the first half of 1960s. While the polymer electrolyte membrane used at the beginning was a polystyrene membrane of which chemical durability was poor, the chemical durability of the PEFC has been remarkably improved by the fluoropolymer electrolyte membrane "Nafion (R)" developed by Du Pont, U.S.A. for fuel cells in the space development project of NASA, and development of the PEFC was stimulated. At present, application of the PEFC to automobiles or domestic use thereof is mainly studied rather than conventional space or military use.

55 [0011] The polymer electrolyte membrane forming the heart of the PEFC serves as a kind of ion-exchange mem-

brane, and must have excellent ion conductivity, physical strength, gas barrier properties, chemical stability, electrochemical stability and thermal stability. Therefore, a perfluorocarbonsulfonic acid membrane represented by "Nafion (R)" by Du Pont, U.S.A. has mainly been used as a polymer electrolyte membrane usable over a long period. In general, the perfluorocarbonsulfonic acid membrane has fluorine atoms in the main chain and side chains, and sulfonic acid groups in the side chains to which protons can be added.

[0012] When the general perfluorocarbonsulfonic acid membrane is operated under a condition exceeding 100°C, however, the water content of the membrane is abruptly reduced and the membrane is remarkably softened. In a direct methanol fuel cell, therefore, performance is so reduced due to methanol crossover in the membrane that the fuel cell cannot exhibit sufficient performance. In a fuel cell fueled by hydrogen and operated under a condition around 80°C, the high cost of perfluorocarbonsulfonic acid membrane also hinders practicalization of the fuel cell. Moreover, available perfluorocarbonsulfonic acid membrane limited in thickness and ion exchange capacity and designing of the fuel cell is also restricted.

[0013] In order to overcome such disadvantages, various types of electrolyte membranes prepared by introducing sulfonic acid groups into aromatic polymers are studied. For example, sulfonated polyaryl ethersulfone (Journal of Membrane Science, 83, 211 (1993)), sulfonated polyetherether ketone (Japanese Patent Laying-Open No. 6-93114), sulfonated polystyrene and the like can be listed. However, sulfonic acid groups introduced into aromatic rings based on polymer reaction readily cause desulfonation by acid or heat, and cannot be regarded as sufficient in durability to be used as an electrolyte membrane for a fuel cell.

[0014] An aromatic polyazole polymer such as polyimidazole is known as a polymer having high heat resistance and high durability, and sulfonic acid groups may conceivably be introduced into such a polymer for utilizing the same for the aforementioned object. As a compound having such a polymer structure, polybenzimidazole having sulfonic acids synthesized from 3,3'-diaminobenzidine and 3,5-dicarboxybenzensulfonic acid or 2,5-dicarboxybenzensulfonic acid (Uno et al., J. Polym. Sci., Polym. Chem., 15, 1309 (1977)) or synthesized with main components of 1,2,4,5-benzenetetramine and 2,5-dicarboxybenzensulfonic acid (USP-5,312,895) has been reported.

[0015] In these reports, although solubility and heat resistance of polybenzimidazole having sulfonic acid have been described, no attention has been directed to electrochemical properties of sulfonic acid groups such as application to a solid polymer electrolyte membrane. In particular, these compounds are inferior in compatibility of heat resistance, solvent resistance and mechanical properties and ion conductivity, and unsuitable for application to a solid polymer electrolyte membrane or the like.

[0016] Also as to that related to polybenzoxazole or polybenzthiazole having sulfonic acid groups, polymers synthesized from 2,5-diamino-1,4-benzenedithiol and 3,5-dicarboxybenzenesulfonic acid or 4,6-dicarboxy-1,3-benzenedisulfonic acid (J. Polym. Sci., Polym. Chem., 34, 481 (1996)), polymers synthesized from 2,5-diamino-1,4-benzenedithiol and 3, 5-dicarboxybenzenesulfonic acid (Japanese Patent Laying-Open No. 10-158213), a compound prepared by sulfonation of a compound synthesized from 2,5-diamino-1,4-benzenedithiol and terephthalic acid (Japanese Patent Laying-Open No. 4-353533) or a compound synthesized from 2,5-dicarboxysulfonic acid and various diaminediol or diaminedithiol (USP-5,492,996) has been reported.

[0017] However, none of these has noted sulfonic acid groups as functional groups for proton conductivity, and none has exhibited sufficient durability under a condition employed as a fuel cell. For example, while the technique disclosed in USP No. 5,492,996 is characterized in converting sulfonic acid groups to alkyl ammonium salt in order to derive alcohol solubility of the polymer, it is obvious that the same is unsuitable for use as the material for a fuel cell since alcohol solubility is a critical defect in application to the aforementioned fuel cell fueled by methanol or the like.

[0018] On the other hand, few aromatic polymers having phosphonic acid groups conceivably superior in heat resistance to sulfonic acid groups was reported in view of application to a solid polymer electrolyte. Polybenzoxazoles comprising of 4,4'-(2,2,2-trifluoro-1-(trifluoromethyl)ethylidene)bis(2-aminophenol) in which 5 to 50% of dicarboxylic acid was 3,5-dicarboxyphenyl phosphonic acid (USP No. 5,498,784) were reported as a rare example. These polymers showed excellent solubility and a possibility as a composite material, however, this polymer has not been taken into consideration as a solid polyelectrolyte for a fuel cell. In practice, it is obvious that alcohol solubility of these polymers is unsuitable for use as a solid polyelectrolyte for a fuel cell fueled by methanol. It can be said that this polymer is unsuitable for a solid polyelectrolyte for a fuel cell also in the point that the same exhibits only low ion conductivity.

[0019] In addition, a phosphorus-containing polyamide copolymer such as 3,5-dicarboxyphenylphosphonic acid has been reported (Japanese Patent Laying-Open No. 11-286545), while only properties related to heat resistance have been investigated also in this polymer. Further, this polymer causes hydrolysis under an acidic condition used as a fuel cell, and cannot be used as an electrolyte membrane.

[0020] In general, ionic group-containing polyazole polymers are hard to mold and also hard to hold its form even if a molding is obtained. This is conceivably because only a polymer having a low degree of polymerization is obtained by introduction of ionic groups. Therefore, it has been difficult to obtain a polymer utilizable as a solid polymer electrolyte such as a proton-exchange membrane.

Disclosure of the Invention

[0021] An object of the present invention is to obtain a novel polymeric material capable of providing a solid polymer electrolyte excellent not only in processability, solvent resistance and durability/stability but also in ion conductivity by introducing sulfonic acid groups or phosphonic acid groups into a polybenzazole compound having excellent properties in heat resistance, solvent resistance, mechanical characteristics and the like.

[0022] The inventors have made deep study in order to attain the aforementioned object, to find that a specific polybenzazole compound containing sulfonic acid groups or phosphonic acid groups exhibits excellent processability, durability, solvent resistance, mechanical properties and ion conductivity, and obtained a novel polymeric material satisfying the object of the present invention.

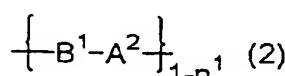
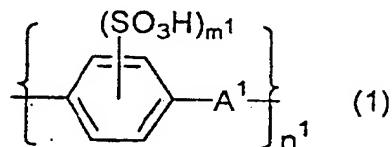
[0023] A first aspect of the present invention is a polybenzazole compound including an aromatic dicarboxylic acid bond unit having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group and satisfying either a condition that inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid is in the range of 0.25 to 10 dl/g or a condition that inherent viscosity measured in a methanesulfonic acid solution is in the range of 0.1 to 50 dl/g.

[0024] A second aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the first aspect, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group with a benzazole bond unit bonded by random polymerization and/or alternating polymerization and satisfying either the condition that inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid is in the range of 0.25 to 10 dl/g or the condition that inherent viscosity measured in a methanesulfonic acid solution is in the range of 0.1 to 50 dl/g.

[0025] A third aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the first aspect, characterized in that conductivity obtained by measuring complex impedance when applying a voltage of 10,000 Hz in frequency under conditions of 80°C and 95 % RH is in the range of 0.01 to 1.0 S/cm.

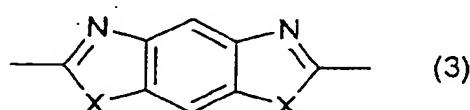
[0026] A fourth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the third aspect, including a benzoxazole bond unit and/or a benzthiazole bond unit and including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having at least one sulfonic acid group in molecules, characterized in that the inherent viscosity measured in a methanesulfonic acid solution is in the range of 0.1 to 50 dl/g and the conductivity obtained by measuring complex impedance when applying the voltage of 10,000 Hz in frequency under the conditions of 80°C and 95 % RH is in the range of 0.3 to 1.0 S/cm.

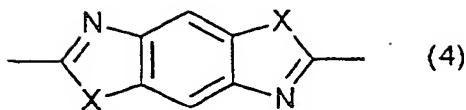
[0027] A fifth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the fourth aspect, including bond units expressed in the following formulas (1) and (2) in a molar ratio $n^1:(1 - n^1)$ as components, with the molar ratio satisfying an expression $0.5 \leq n^1 \leq 1.0$:



45

where m^1 represents an integer of 1 to 4, B^1 represents a bivalent aromatic bond unit and each of A^1 and A^2 represents a bivalent bond unit expressed in either one of the following formulas (3) and (4) in each of the formulas (1) and (2). A^1 and A^2 may be identical to or different from each other:





where X represents either S atom or O atom in each of the formulas (3) and (4).

[0028] A sixth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the first aspect, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group, characterized in that conductivity obtained by measuring complex impedance when applying a voltage of 10,000 Hz in frequency under conditions of 80°C and 95 % RH is in the range of 0.001 to 1.0 S/cm.

[0029] A seventh aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the first aspect, including a benzoxazole bond unit and the aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group, characterized in that conductivity obtained by measuring complex impedance when applying a voltage of 10,000 Hz in frequency under conditions of 80°C and 95 % RH is in the range of 0.01 to 1.0 S/cm.

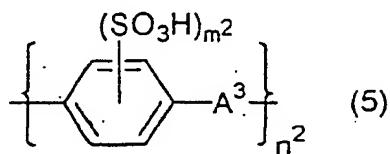
[0030] An eighth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the first aspect, including a benzimidazole bond unit, characterized in that solubility in N-methylpyrrolidone under a condition of 170°C is at least 5 % (w/w) and the inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid is in the range of 0.25 to 10 dl/g.

[0031] A ninth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the first aspect, including a benzoxazole bond unit and including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having at least one sulfonic acid group in molecules, characterized in that the inherent viscosity measured in a methanesulfonic acid solution is in the range of 0.1 to 50 dl/g and solubility in dimethylsulfoxide under a condition of 40°C is at least 1% (w/w).

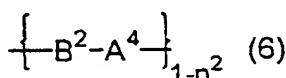
[0032] A tenth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the ninth aspect, including bond units expressed in the following formulas (5) and (6) in a molar ratio $n^2:(1 - n^2)$ as components, characterized in that the molar ratio satisfies an expression $0.85 \leq n^2 \leq 1.0$ and sulfonic acid groups in the form of alkaline metal salts are in the range of 0 to 15 mol % among all sulfonic acid groups:

30

35



40

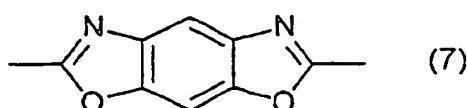


45

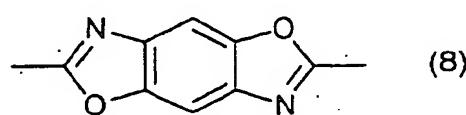
where m^2 represents an integer of 1 to 4, B^2 represents a bivalent aromatic bond unit and each of A^3 and A^4 represents a bivalent bond unit expressed in either one of the following formulas (7) and (8) in each of the formulas (5) and (6).

A^3 and A^4 may be identical to or different from each other.

50



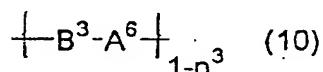
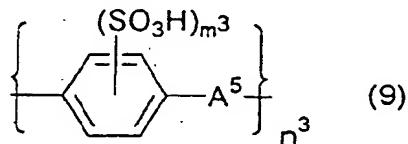
55



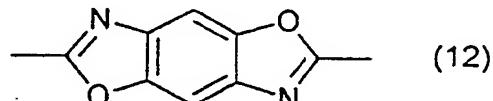
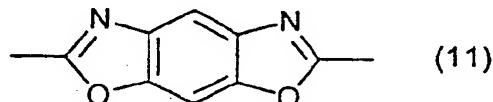
[0033] An eleventh aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the eighth aspect, characterized in that conductivity obtained by measuring complex impedance when applying a voltage of 10,000 Hz in frequency under conditions of 80°C and 95 % RH is in the range of 0.01 to 1.0 S/cm.

[0034] A twelfth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the fourth aspect, including a benzoxazole bond unit and the aromatic dicarboxylic acid bond unit having a sulfonic acid group, characterized in that solubility in dimethylsulfoxide under a condition of 40°C is at least 1 % (w/w).

[0035] A thirteenth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the twelfth aspect, including bond units expressed in the following formulas (9) and (10) in a molar ratio $n^3:(1 - n^3)$ as components, characterized in that the molar ratio satisfies an expression $0.85 \leq n^3 \leq 1.0$ and sulfonic acid groups in the form of alkaline metal salts are in the range of 0 to 10 mol % among all sulfonic acid groups:

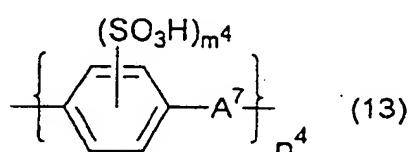


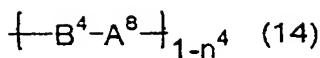
where m^3 represents an integer of 1 to 4, B^3 represents a bivalent aromatic bond unit and each of A^5 and A^6 represents a bivalent bond unit expressed in either one of the following formulas (11) and (12) in each of the formulas (9) and (10). A^5 and A^6 may be identical to or different from each other.



[0036] A fourteenth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the first aspect, having at least 1.5 meq/g of sulfonic acid groups and/or phosphonic acid groups in molecules, characterized in that reduction of mass is in the range of 0 to 5 % (w/w) when immersed in water of 25°C for 72 hours.

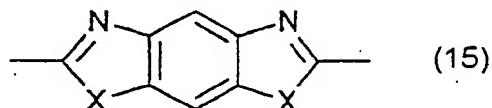
[0037] A fifteenth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the fourteenth aspect, including bond units expressed in the following formulas (13) and (14) in a molar ratio $n^4:(1-n^4)$ as components, with the molar ratio satisfying an expression $0.4 \leq n^4 \leq 1.0$:



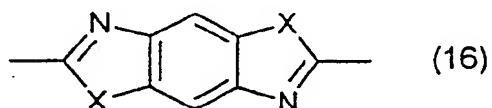


5 where m^4 represents an integer of 1 to 4, B^4 represents a bivalent aromatic bond unit and each of A^7 and A^8 represents a bivalent bond unit expressed in either one of the following formulas (15) and (16) in each of the formulas (13) and (14). A^7 and A^8 may be identical to or different from each other:

10



15



20

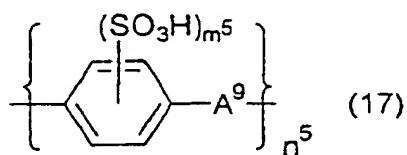
where X represents either S atom or O atom in each of the formulas (15) and (16).

[0038] A sixteenth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the fifth aspect, 25 having at least 1.5 meq/g of sulfonic acid groups in molecules, characterized in that reduction of mass is in the range of 0 to 5 % (w/w) when immersed in water of 25°C for 72 hours.

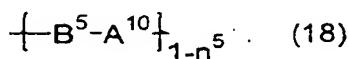
[0039] A seventeenth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the first aspect, 30 having at least 2.5 meq/g of sulfonic acid groups and/or phosphonic acid groups in molecules, characterized in that reduction of mass is in the range of 0 to 5 % (w/w) when immersed in water of 25°C for 72 hours and solubility in dimethylsulfoxide under a condition of 40°C is at least 1% (w/w).

[0040] An eighteenth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the seventeenth aspect, including bond units expressed in the following formulas (17) and (18) in a molar ratio $n^5:(1-n^5)$ as components, 35 with the molar ratio satisfying an expression $0.85 \leq n^5 \leq 1.0$:

35

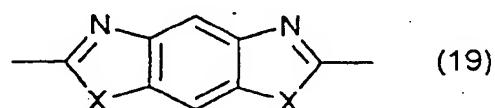


40

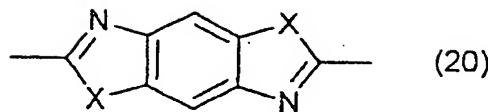


45 where m^5 represents an integer of 1 to 4, B^5 represents a bivalent aromatic bond unit and each of A^9 and A^{10} represents a bivalent bond unit expressed in either one of the following formulas (19) and (20) in each of the formulas (17) and (18). A^9 and A^{10} may be identical to or different from each other.

55



5



where X represents either S atom or O atom in each of the formulas (19) and (20).

[0041] A nineteenth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the eighteenth aspect, characterized in that conductivity obtained by measuring complex impedance when applying a voltage of 10,000 Hz in frequency under conditions of 80°C and 95 % RH is in the range of 0.3 to 1.0 S/cm.

[0042] A twentieth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the third aspect, characterized in that a 3 % mass reduction temperature is in the range of 370 to 550°C with reference to mass upon temperature rise to 200°C in thermogravimetric analysis.

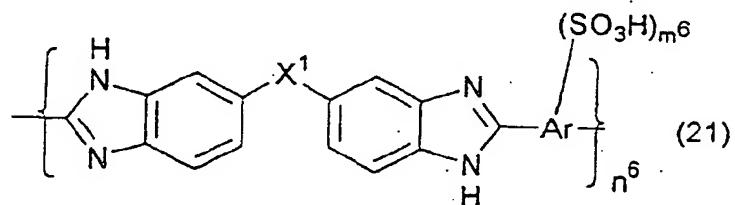
[0043] A twenty-first aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the first aspect, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group, characterized in that a 3 % mass reduction temperature is in the range of 400 to 550°C with reference to mass upon temperature rise to 200°C in thermogravimetric analysis.

[0044] A twenty-second aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the twenty-first aspect, characterized in that solubility in N-methylpyrrolidone under a condition of 170°C is at least 5 % (w/w).

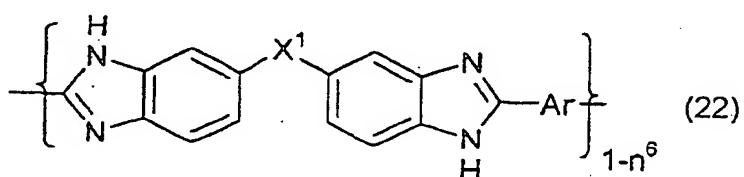
[0045] A twenty-third aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the twenty-second aspect, characterized in that conductivity obtained by measuring complex impedance when applying a voltage of 10,000 Hz in frequency under conditions of 80°C and 95 % RH is in the range of 0.001 to 1.0 S/cm.

[0046] A twenty-fourth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the first aspect, including bond units expressed in the following formulas (21) and (22) in a molar ratio $n^6:(1 - n^6)$ as components, with the molar ratio satisfying an expression $0.2 \leq n^6 \leq 1.0$:

30



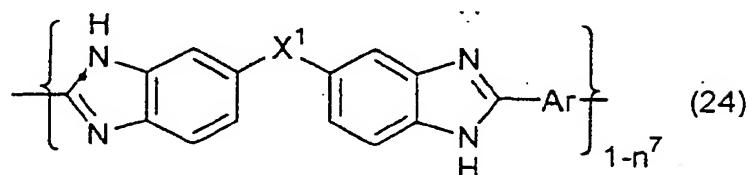
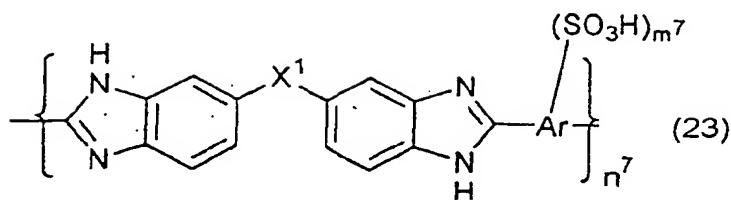
35



[0047] where m^6 represents an integer of 1 to 4, Ar represents an aromatic bond unit, X^1 represents at least one selected from a group consisting of $-O-$, $-SO_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$ and $-OPhO-$ and Ph represents a bivalent aromatic bond unit in each of the formulas (21) and (22).

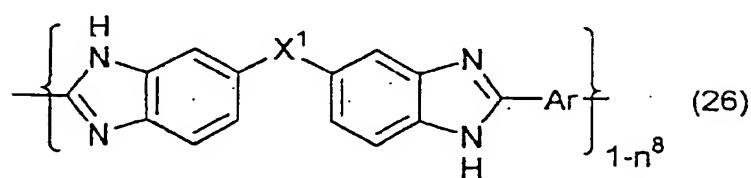
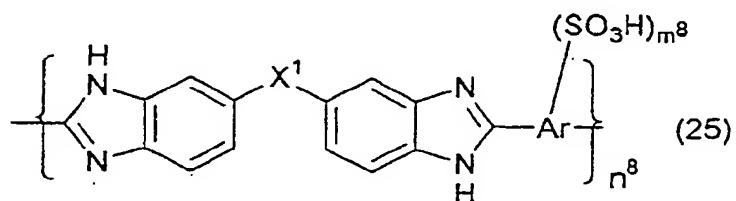
[0047] A twenty-fifth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the third aspect, including bond units expressed in the following formulas (23) and (24) in a molar ratio $n^7:(1 - n^7)$ as components, with the molar ratio satisfying an expression $0.2 \leq n^7 \leq 1.0$:

55



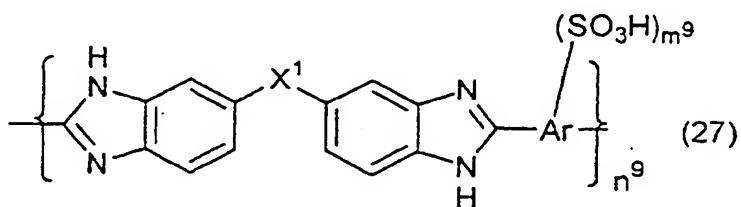
where m^7 represents an integer of 1 to 4, Ar represents an aromatic bond unit, X^1 represents at least one selected from a group consisting of -O-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- and -OPhO- and Ph represents a bivalent aromatic bond unit in each of the formulas (23) and (24).

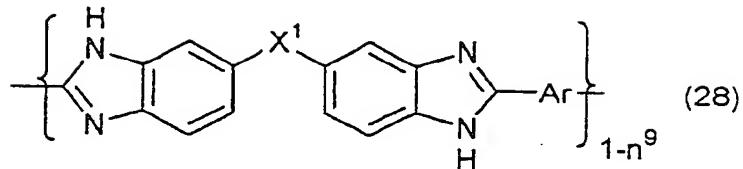
[0048] A twenty-sixth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the eighth aspect, including bond units expressed in the following formulas (25) and (26) in a molar ratio $n^8:(1 - n^8)$ as components, with the molar ratio satisfying an expression $0.2 \leq n^8 \leq 1.0$:



where m^8 represents an integer of 1 to 4, Ar represents an aromatic bond unit, X^1 represents at least one selected from a group consisting of -O-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- and -OPhO- and Ph represents a bivalent aromatic bond unit in each of the formulas (25) and (26).

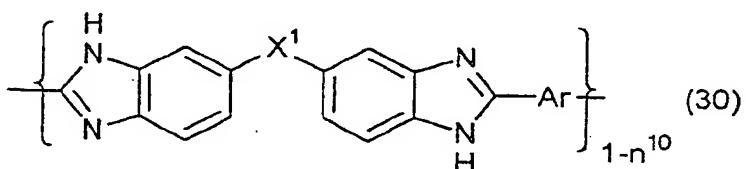
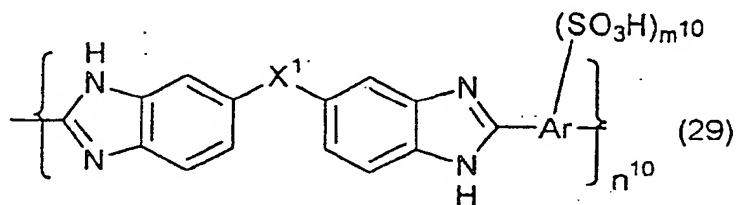
[0049] A twenty-seventh aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the eleventh aspect, including bond units expressed in the following formulas (27) and (28) in a molar ratio $n^9:(1 - n^9)$ as components, with the molar ratio satisfying an expression $0.2 \leq n^9 \leq 1.0$:





10 where m^9 represents an integer of 1 to 4, Ar represents an aromatic bond unit, X^1 represents at least one selected from a group consisting of -O-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- and -OPhO- and Ph represents a bivalent aromatic bond unit in each of the formulas (27) and (28).

15 [0050] A twenty-eighth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the twentieth aspect, including bond units expressed in the following formulas (29) and (30) in a molar ratio $n^{10}:(1-n^{10})$ as components, with the molar ratio satisfying an expression $0.2 \leq n^{10} \leq 1.0$:



35 where m^{10} represents an integer of 1 to 4, Ar represents an aromatic bond unit, X^1 represents at least one selected from a group consisting of -O-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- and -OPhO- and Ph represents a bivalent aromatic bond unit in each of the formulas (29) and (30).

40 [0051] A twenty-ninth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the first aspect, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group and containing no fluorine atom.

[0052] A thirtieth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the sixth aspect, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group and containing no fluorine atom.

[0053] A thirty-first aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the seventh aspect, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group and containing no fluorine atom.

[0054] A thirty-second aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the eighth aspect, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group and containing no fluorine atom.

[0055] A thirty-third aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the eleventh aspect, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group and containing no fluorine atom.

[0056] A thirty-fourth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the seventeenth aspect, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group and containing no fluorine atom.

[0057] A thirty-fifth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the twenty-first aspect, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group and containing no fluorine atom.

[0058] A thirty-sixth aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the twenty-second aspect, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group and containing no fluorine atom.

[0059] A thirty-seventh aspect of the present invention is the polybenzazole compound according to the twenty-third aspect, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group and containing no fluorine atom.

[0060] A thirty-eighth aspect of the present invention is a resin composition containing the polybenzazole compound including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group according to any of the first to thirty-seventh aspects and a polybenzazole compound having no ionic group as main components.

[0061] A thirty-ninth aspect of the present invention is a resin molding containing the polybenzazole compound according to any of the first to thirty-seventh aspects as a main component.

[0062] A fortieth aspect of the present invention is a solid polymer electrolyte membrane containing the polybenzazole compound according to any of the first to thirty-seventh aspects as a main component.

[0063] A forty-first aspect of the present invention is a solid polymer electrolyte membrane/electrode assembly including a solid polymer electrolyte membrane and electrode catalytic layers jointed to both surfaces of the solid polymer electrolyte membrane as components, characterized in that the solid polymer electrolyte membrane and/or the electrode catalytic layers contain the polybenzazole compound according to any of the first to thirty-seventh aspects as a component.

[0064] A forty-second aspect of the present invention is the solid polymer electrolyte membrane/electrode assembly according to the forty-first aspect, characterized in that the polybenzazole compound forming the solid polymer electrolyte membrane and/or the electrode catalytic layers has at least 2.5 meq/g of sulfonic acid groups and/or phosphonic acid groups in molecules.

[0065] A forty-third aspect of the present invention is a method of preparing a solid polymer electrolyte membrane/electrode assembly including a step of bonding a solid polymer electrolyte membrane and electrode catalytic layers jointed to both surfaces of the solid polymer electrolyte membrane to each other with a binder, characterized in that the solid polymer electrolyte membrane and/or the electrode catalytic layers contain the polybenzazole compound according to any of the first to thirty-seventh aspects as a component and the binder also contains the polybenzazole compound according to any of the first to thirty-seventh aspects as a component.

[0066] A forty-fourth aspect of the present invention is the method of preparing a solid polymer electrolyte membrane/electrode assembly according to the forty-third aspect, characterized in that the polybenzazole compound forming the solid polymer electrolyte membrane and/or the electrode catalytic layers has at least 2.5 meq/g of sulfonic acid groups and/or phosphonic acid groups in molecules and the polybenzazole compound forming the binder also has at least 2.5 meq/g of sulfonic acid groups and/or phosphonic acid groups in molecules.

Brief Description of the Drawings

[0067]

Fig. 1 is a diagram showing the IR spectrum of a polybenzimidazole compound having sulfonic acid groups synthesized from TAS and STA.

Fig. 2 is a diagram showing the TGA chart of a membrane consisting of the polybenzimidazole compound having sulfonic acid groups synthesized from TAS and STA.

Fig. 3 is a diagram showing the IR spectrum of a polybenzimidazole compound having sulfonic acid groups synthesized in composition of TAS and TPA/SIA = 66/34.

Fig. 4 is a diagram showing the IR spectrum of a polybenzimidazole compound having sulfonic acid groups synthesized in composition of HAB and TPA/SIA = 34/66.

Fig. 5 is a diagram showing the IR spectrum of a polybenzazole compound having sulfonic acid groups synthesized from DAR and STA.

Fig. 6 is a diagram showing the IR spectrum of a polybenzimidazole compound having phosphonic acid groups synthesized from TAS and DCP.

Best Modes for Carrying Out the Invention

[0068]

The present invention is now described in more detail.

[0069] The inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group (also simply referred to as the inventive polybenzazole compound in this specification) is a novel material exhibiting excellent properties not only in durability but also in workability and ion conductivity. The inventive polybenzazole compound having such excellent properties can be preferably used as the material for a solid polymer electrolyte membrane for fuel cells.

[0070] The basic structure of the present invention is a polybenzazole compound including an aromatic dicarboxylic acid bond unit having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group and satisfying either a condition that inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid is in the range of 0.25 to 10 dl/g or a condition that inherent viscosity measured in a methanesulfonic acid solution is in the range of 0.1 to 50 dl/g.

[0071] A benzazole bond unit, the aromatic dicarboxylic acid bond unit having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group, an aromatic dicarboxylic acid bond unit having neither sulfonic acid group nor phosphonic acid group and

a further bond unit forming the inventive polybenzazole compound are preferably bonded by random polymerization and/or alternating polymerization. Further, the polymerization form of these units is not restricted to one type but at least two types of polymerization forms may coexist in the same compound.

5 <Polybenzazole Compound>

[0072] It is assumed that the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group denotes at least one selected from a group consisting of polybenzimidazole compounds, polybenzoxazole compounds and polybenzthiazole compounds having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group.

10 [0073] While the path for synthesizing such a compound is not particularly restricted, the compound can be synthesized by reaction between at least one compound selected from a group consisting of aromatic tetramines, aromatic diaminediols and aromatic diaminedithiols capable of forming imidazole rings, oxazole rings or thiazole rings in the compound and derivatives thereof and at least one compound selected from a group consisting of aromatic dicarboxylic acid and a derivative thereof in general.

15 [0074] When partially mixing aromatic dicarboxylic acid having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group and/or a derivative thereof into the used aromatic dicarboxylic acid and/or the derivative thereof, the sulfonic acid group and/or the phosphonic acid group can be introduced into the obtained polybenzazole compound. At this time, the sulfonic acid group and/or the phosphonic acid group introduced into the aromatic dicarboxylic acid and/or the derivative thereof may be in the form of a salt such as an alkaline metal.

20 <Aromatic Tetramine, Diaminediol and Diaminedithiol>

[0075] While aromatic tetramine, aromatic diaminediol, aromatic diaminedithiol and derivatives thereof employable for synthesizing the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group are not particularly restricted, 2,5-dihydroxyparaphenylenediamine, 4,6-dihydroxymethaphenylenediamine, 2,5-diamino-1,4-benzenedithiol, 4,6-diamino-1,3-benzenedithiol, 2,5-diamino-3,6-dimethyl-1,4-benzenedithiol, 1,2,4,6-tetraamino-4,4'-diphenylbenzenedithiol, 3,3'-diaminobenzidine, bis(4-amino-3,4'-diphenylbenzenedithiol), 3,3'-dimercaptobenzidine, 3,3'-diamino-4,4'-diphenylbenzenedithiol, 3,3'-diaminobenzidine, bis(4-amino-3-hydroxyphenyl) ether, bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) ether, bis(4-amino-3-mercaptophenyl) ether, bis(3-amino-4-mercaptophenyl) ether, 3,3',4,4'-tetraaminodiphenyl ether, bis(4-amino-3-mercaptophenyl) thioether, bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) thioether, bis(4-amino-3-mercaptophenyl) sulfone, bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) sulfone, bis(4-amino-3-mercaptophenyl) sulfone, bis(3-amino-4-mercaptophenyl) sulfone, 3,3',4,4'-tetraaminodiphenylsulfone, 2,2-bis(4-amino-3-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(4-amino-3-mercaptophenyl)propane, 2,2-bis(3-amino-4-mercaptophenyl)propane, bis(4-amino-3-hydroxyphenyl)methane, bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)methane, bis(4-amino-3-mercaptophenyl)methane, bis(3-amino-4-mercaptophenyl)methane, 2,2-bis(4-amino-3-hydroxyphenyl)hexafluoropropane, 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane, 2,2-bis(4-amino-3-mercaptophenyl)hexafluoropropane, 2,2-bis(3-amino-4-mercaptophenyl)hexafluoropropane, 2,2-bis(3,4-diaminophenyl)hexafluoropropane, 2,2-bis(4-amino-3-hydroxyphenyl)ketone, 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)ketone, 2,2-bis(4-amino-3-mercaptophenyl)ketone, 2,2-bis(3-amino-4-mercaptophenyl)ketone, 2,2-bis(3,4-diaminophenyl)ketone, bis(4-amino-3-hydroxyphenoxy)benzene, bis(3-amino-4-hydroxyphenoxy)benzene, bis(4-amino-3-mercaptopheoxy)benzene, bis(3-amino-4-mercaptopheoxy)benzene and bis(3,4-diaminophenoxy)benzene and derivatives thereof can be listed, for example.

[0076] As specific examples of the derivatives of these aromatic tetramines, aromatic diaminediols and aromatic diaminedithiols, salts with acids such as hydrochloric acid, sulfuric acid and phosphoric acid can be listed. While these compounds may be singly used, it is also possible to simultaneously use a plurality of such compounds. Further, these compounds may contain a well-known antioxidant such as tin (II) chloride or a phosphorous acid compound if necessary.

50 <Aromatic Dicarboxylic Acid Having Sulfonic Acid Group>

[0077] Aromatic dicarboxylic acid having sulfonic acid group and derivative thereof employed for synthesizing the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group are not particularly restricted but a compound having one to four sulfonic acid groups in the aromatic dicarboxylic acid can be preferably used. As specific examples, aromatic dicarboxylic acids having sulfonic acid group such as 2,5-dicarboxybenzenesulfonic acid, 3,5-dicarboxybenzenesulfonic acid, 2,5-dicarboxy-1,4-benzenedisulfonic acid, 4,6-dicarboxy-1,3-benzenedisulfonic acid and 2,2'-disulfo-4,4'-biphenyldicarboxylic acid and derivatives thereof can be listed.

[0078] As sulfonic acid derivatives of such aromatic dicarboxylic acid materials having sulfonic acid groups, alkaline metal salts of sodium, potassium and the like and an ammonium salt can be listed. While these compounds may be

singly used, it is also possible to simultaneously use a plurality of such compounds. Further, these compounds may contain a well-known antioxidant such as tin (II) chloride or a phosphorous acid compound if necessary.

[0079] The purity of aromatic dicarboxylic acid having sulfonic acid group employed for synthesizing the inventive polybenzazole compound is not particularly restricted but at least 98 % is preferable and at least 99 % is more preferable. A polybenzazole compound polymerized from a raw material of aromatic dicarboxylic acid having sulfonic acid group exhibits such a tendency that the degree of polymerization is lower than that in a case of employing aromatic dicarboxylic acid having neither sulfonic acid group nor phosphonic acid group as the raw material, and hence it is preferable to employ aromatic dicarboxylic acid having sulfonic acid group exhibiting the highest possible purity. If the purity of aromatic dicarboxylic acid is less than 98 %, there is such a tendency that the degree of polymerization of the obtained polybenzazole compound is so lowered that the compound is unsuitable as the material for a solid polymer electrolyte.

[0080] The aforementioned aromatic dicarboxylic acid having sulfonic acid group may be singly used, while the same may alternatively be copolymerized with aromatic dicarboxylic acid having neither sulfonic acid group nor phosphonic acid group to be employed for synthesizing the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group. Aromatic dicarboxylic acid having neither sulfonic acid group nor phosphonic acid group usable with aromatic dicarboxylic acid having sulfonic acid group is not particularly restricted but general aromatic dicarboxylic acids reported as starting materials for polyesters such as terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, diphenyl ether dicarboxylic acid, diphenylsulfonedicarboxylic acid, biphenyldicarboxylic acid, terphenyldicarboxylic acid, 2,2-bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropane or the like can be used, for example.

[0081] While these compounds may be singly used, it is also possible to simultaneously use a plurality of such compounds. Further, these compounds may contain a well-known antioxidant such as tin (II) chloride or a phosphorous acid compound if necessary.

[0082] When using aromatic dicarboxylic acid having neither sulfonic acid group nor phosphonic acid group with aromatic dicarboxylic acid having sulfonic acid group for synthesizing the inventive polybenzazole compound, it is possible to clarify an excellent effect attained by introduction of the sulfonic acid group into the inventive polybenzazole compound by compounding the aromatic dicarboxylic acid having sulfonic acid group so that the content thereof is at least 20 mol % in the total aromatic dicarboxylic acid. In order to derive a salient effect attained by introducing the sulfonic acid group into the inventive polybenzazole compound, it is further preferable to compound aromatic dicarboxylic acid having sulfonic acid group so that the content thereof is at least 50 mol %. If the content of aromatic dicarboxylic acid having sulfonic acid group is less than 20 mol %, there is such a tendency that the conductivity of the inventive polybenzazole compound is so lowered that the compound is unsuitable as the material for a solid polymer electrolyte.

<Aromatic Dicarboxylic Acid having Phosphonic Acid Group>

[0083] Aromatic dicarboxylic acid having phosphonic acid group and derivative thereof employed for synthesizing the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group are not restricted but a compound having one to four phosphonic acid groups in the aromatic dicarboxylic skeleton can be preferably used. As specific examples, aromatic dicarboxylic acid having phosphonic acid group such as 2,5-dicarboxyphenylphosphonic acid, 3,5-dicarboxyphenylphosphonic acid and 2,5-bisphosphonoterephthalic acid and derivatives thereof can be listed.

[0084] As phosphonic acid derivatives of such aromatic dicarboxylic acid having phosphonic acid group, alkaline metal salts of sodium, potassium and the like and an ammonium salt can be listed. While these compounds may be singly used, it is also possible to simultaneously use a plurality of such compounds. Further, these compounds may contain a well-known antioxidant such as tin (II) chloride or a phosphorous acid compound if necessary.

[0085] While the structure of aromatic dicarboxylic acid having a phosphonic acid group is not restricted to the above, aromatic dicarboxylic acid having a phenylphosphonic type acid group shown in the above is preferable.

[0086] The purity of aromatic dicarboxylic acid having phosphonic acid group employed for synthesizing the inventive polybenzazole compound is not particularly restricted but at least 97 % is preferable and at least 98 % is more preferable. A polybenzazole compound polymerized from a raw material of aromatic dicarboxylic acid having phosphonic acid group exhibits such a tendency that the degree of polymerization is lower than that in a case of employing aromatic dicarboxylic acid having neither sulfonic acid group nor phosphonic acid group as the raw material, and hence it is preferable to employ aromatic dicarboxylic acid having phosphonic acid group exhibiting the highest possible purity. If the purity of aromatic dicarboxylic acid is less than 97 %, there is such a tendency that the degree of polymerization of the obtained polybenzazole compound is so lowered that the compound is unsuitable as the material for a solid polymer electrolyte.

[0087] The aforementioned aromatic dicarboxylic acid having a phosphonic acid group may be singly used, while the same may alternatively be copolymerized with aromatic dicarboxylic acid having neither sulfonic acid group nor phosphonic acid group to be employed for synthesizing the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid

group and/or phosphonic acid group. Aromatic dicarboxylic acid having neither sulfonic acid group nor phosphonic acid group usable with aromatic dicarboxylic acid having phosphonic acid group is not particularly restricted but general aromatic dicarboxylic acids reported as starting materials for polyesters such as terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, diphenyl ether dicarboxylic acid, diphenylsulfonedicarboxylic acid, biphenyldicarboxylic acid, terphenyldicarboxylic acid, 2,2-bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropane or the like can be used.

[0088] While these compounds may be singly used, it is also possible to simultaneously use a plurality of such compounds. Further, these compounds may contain a well-known antioxidant such as tin (II) chloride or a phosphorous acid compound if necessary.

[0089] When using aromatic dicarboxylic acid having neither sulfonic acid group nor phosphonic acid group with aromatic dicarboxylic acid having a phosphonic acid group for synthesizing the inventive polybenzazole compound, it is possible to clarify an excellent effect attained by introduction of the phosphonic acid group into the inventive polybenzazole compound by compounding aromatic dicarboxylic acid having phosphonic acid group so that the content thereof is at least 20 mol % in the total aromatic dicarboxylic acid. In order to derive a salient effect attained by introducing the phosphonic acid group into the inventive polybenzazole compound, it is further preferable to compound aromatic dicarboxylic acid having phosphonic acid group so that the content thereof is at least 50 mol %. If the content of aromatic dicarboxylic acid having phosphonic acid group is less than 20 mol %, there is such a tendency that the conductivity of the inventive polybenzazole compound is so lowered that the compound is unsuitable as the material for a solid polymer electrolyte.

[0090] While the aforementioned aromatic dicarboxylic acid having sulfonic acid group and the aforementioned aromatic dicarboxylic acid having phosphonic acid group may be singly used respectively, these materials may alternatively be copolymerized thereby synthesizing the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group.

[0091] While the aforementioned aromatic dicarboxylic acid having sulfonic acid group and the aforementioned aromatic dicarboxylic acid having phosphonic acid group may be used alone, these materials may alternatively be copolymerized with aromatic dicarboxylic acid containing neither sulfonic acid group nor phosphonic acid group thereby synthesizing the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group.

<Method of Synthesizing Polybenzazole Compound>

[0092] A method of synthesizing the polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group by employing at least one compound selected from the aforementioned group consisting of aromatic tetramine, aromatic diaminediol, aromatic diaminedithiol and derivatives thereof and at least one compound selected from the group consisting of aromatic dicarboxylic acid and a derivative thereof (both are hereinafter simply referred to as material monomers) is not particularly restricted, but the compound can be synthesized by dehydration and cyclizing polymerization with a solvent of polyphosphoric acid described in J. F. Wolfe, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Ed., Vol. 11, P. 601 (1988), for example. Further, it is also possible to apply polymerization according to a similar mechanism employing a mixed solvent system of methanesulfonic acid and phosphorus pentoxide in place of polyphosphoric acid. In order to synthesize a polybenzazole compound having high thermal stability, polymerization employing generally used polyphosphoric acid is preferable.

[0093] In order to obtain a polybenzimidazole compound as the inventive polybenzazole compound, it is also possible to use a method of synthesizing a precursor polymer having a polyamide structure or the like through reaction in a proper organic solvent or in the form of a mixed material monomer melt and converting the same to a target polyimidazole structure by subsequent cyclization through proper heat treatment or the like, for example.

[0094] While the reaction time for synthesizing the inventive polybenzazole compound is not unconditionally definable in consideration of the optimum reaction time depending on combination of the monomers, the thermal stability of the obtained polybenzazole compound may be lowered in a system containing a monomer such as aromatic dicarboxylic acid having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group in generally reported reaction over a long time, and the reaction time is preferably reduced in the range capable of attaining the effects of the present invention in this case. A polybenzazole compound having a large quantity of sulfonic acid groups can also be obtained with high thermal stability by reducing the reaction time.

[0095] While an optimum reaction temperature for synthesizing the inventive polybenzazole compound is not unconditionally definable because the optimum reaction temperature depends on the combination of monomers, it may be impossible to control the content of sulfonic acid groups and/or phosphonic acid groups in the obtained polybenzazole compound the reaction is carried out at a high temperature as reported in literature and the reaction temperature is preferably lowered in the range capable of attaining the effects of the present invention in this case. Control of the content of sulfonic acid groups and/or phosphonic acid groups in a polybenzazole compound may be possible by reducing the reaction temperature to some extent when the content of these groups is large.

[0096] When the inventive polybenzazole compound is a copolymer of these material monomers, the repeating units

are bonded to each other by random polymerization and/or alternating polymerization, so that the compound exhibits stable performance as the material for a polymer electrolyte membrane.

5 [0097] In order to synthesize the inventive polybenzazole compound in the form of random copolymer and/or alternating copolymer, it is to charge all the monomers at the same time with equivalent ratios from the initial stage of polymerization.

10 [0098] While the polybenzazole compound can be synthesized not only by random polymerization or alternating polymerization but also by block polymerization, it is preferable to carry out polymerization after synthesizing an oligomer of a first component under charge conditions for monomer materials in compounding ratios displacing equivalence and further adding monomer materials for adjusting the compounding ratios to match equivalence also with reference to a second component.

<Molecular Weight and Inherent Viscosity of Polybenzazole Compound>

15 [0099] While the molecular weight of the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group is not particularly restricted, the same is preferably at least 1,000, and more preferably at least 3,000. This molecular weight is preferably not more than 1,000,000, and more preferably not more than 200,000. If this molecular weight is less than 1,000, it is difficult to obtain a molding having excellent properties from the polybenzazole compound due to reduction of viscosity. If this molecular weight exceeds 1,000,000, it is difficult to mold the polybenzazole compound due to increase of the viscosity.

20 [0100] The molecular weight of the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group can be substantially evaluated by inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid. This inherent viscosity is preferably at least 0.25, and more preferably at least 0.40 in particular. Further, this inherent viscosity is preferably not more than 10, and more preferably not more than 8 in particular.

25 [0101] If this inherent viscosity is less than 0.25, it is difficult to obtain a molding having excellent properties from the polybenzazole compound due to reduction of the viscosity. If this molecular weight exceeds 10, it is difficult to mold the polybenzazole compound due to increase of the viscosity.

30 [0102] Further, the molecular weight of the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group can also be substantially evaluated by inherent viscosity measured in methanesulfonic acid. This inherent viscosity is preferably at least 0.1, and more preferably at least 0.3 in particular. Further, this inherent viscosity is preferably not more than 50, and more preferably not more than 30 in particular.

35 [0103] If this inherent viscosity is less than 0.1, it is difficult to obtain a molding having excellent properties from the polybenzazole compound due to reduction of the viscosity. If this molecular weight exceeds 50, it is difficult to mold the polybenzazole compound due to increase of the viscosity.

<Conductivity of Polybenzazole Compound>

40 [0104] One of the features of the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group resides in that the same has excellent ion conductivity, and a polybenzazole compound including an aromatic dicarboxylic acid bond unit having sulfonic acid group (also simply referred to as a polybenzazole compound having sulfonic acid group in this specification) exhibits further excellent ion conductivity in particular.

45 [0105] In addition to the aforementioned basic properties, the conductivity of the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group obtained by measuring alternating impedance when applying a voltage of 10,000 Hz in frequency under conditions of 80°C and 95 % RH (hereinafter simply referred to as conductivity) is preferably at least 0.01 S/cm, and more preferably at least 0.02 S/cm if the conductivity is measured by a measuring method described later (the conductivity is hereinafter measured by a similar measuring method). This conductivity is preferably not more than 1.0 S/cm, and more preferably not more than 0.90 S/cm.

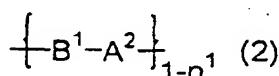
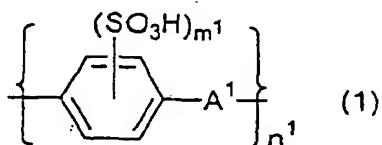
50 [0106] If this conductivity is less than 0.01 S/cm, there is such a tendency that sufficient ion conductivity cannot be attained when the compound is used as the material for a solid polymer electrolyte membrane for fuel cells. An excess quantity of sulfonic acid groups and/or sulfonic acid groups must be introduced into the polybenzazole compound so that this conductivity exceeds 1.0 S/cm, and there is such a tendency that sufficient durability cannot be attained when the compound is used as the material for a solid polymer electrolyte membrane for a fuel cell.

<Polybenzazole Compound Having Sulfonic Acid Group>

55 [0107] It is more preferable that the inventive polybenzazole compound includes a benzoxazole bond unit and/or a benzothiazole bond unit and includes an aromatic dicarboxylic acid unit having sulfonic acid group while the conductivity is at least 0.02 S/cm in addition to the aforementioned basic properties. In this case, the inventive polybenzazole compound is more suitably usable as the material for a solid polymer electrolyte membrane for fuel cells.

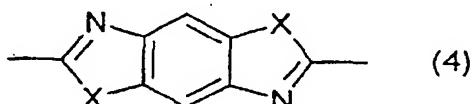
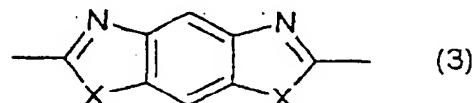
[0108] Further, it is more preferable if the inventive polybenzazole compound includes a benzoxazole bond unit and/or a benzothiazole bond unit and includes, an aromatic dicarboxylic acid bond unit having at least one sulfonic acid group in molecules while inherent viscosity measured in a methanesulfonic acid solution is at least 0.1 dl/g and conductivity is at least 0.3 S/cm in addition to the aforementioned basic properties. In this case, the inventive polybenzazole compound is further preferably usable as the material for the solid polymer electrolyte membrane employed for fuel cells.

[0109] It is further preferable if the inventive polybenzazole compound includes bond units expressed in the following formulas (1) and (2) in a molar ratio $n^1:(1 - n^1)$ as components and the molar ratio satisfies an expression $0.5 \leq n^1 \leq 1.0$ in addition to the aforementioned basic properties. In this case, the inventive polybenzazole compound is more preferably usable as the material for the solid polymer electrolyte membrane for fuel cells. If n^1 is less than 0.5 in this case, there is unpreferably such a tendency that the conductivity is reduced:



25

where m^1 represents an integer of 1 to 4, B^1 represents a bivalent aromatic bond unit and each of A^1 and A^2 represents a bivalent bond unit expressed in either one of the following formulas (3) and (4) in each of the formulas (1) and (2). A^1 and A^2 may be identical to or different from each other:



40

where X represents either S atom or O atom in each of the formulas (3) and (4).

[0110] In this case, the sulfonic acid group may be partially in the form of a salt such as an alkaline metal in the formula (1) so far as the conductivity is within the preferable range in the present invention. While the bivalent aromatic bond unit B^1 in the formula (1) is not particularly restricted, a p-phenylene group, an m-phenylene group, a naphthalene group, a diphenylene ether group, a diphenylenesulfone group, a biphenylene group, a terphenyl group, a 2,2-bis (4-carboxyphenylene)hexafluoropropane group or the like can be listed, for example.

[0111] Among these bivalent aromatic bond units, the p-phenylene group is particularly preferable. Further, A^1 and A^2 are preferably identical to each other, and more preferably in the structure expressed in the above formula (3).

[0112] In addition, it is more preferable if n^1 is at least 0.75. Further, it is more preferable if m^1 is 1 or 2. When satisfying these conditions, the inventive polybenzazole compound is further preferably usable as the material for the solid polymer electrolyte membrane for fuel cells.

<Polybenzazole Compound Having Phosphonic Acid Group>

55

[0113] The inventive polybenzazole compound is further preferable also when satisfying such conditions that the same is a polybenzazole compound including an aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group as a component (also simply referred to as a polybenzazole compound having phosphonic acid group in this specification) and the conductivity is at least 0.001 S/cm in addition to the aforementioned basic properties. Also in this case, the inventive polybenzazole compound has excellent ion conductivity, and is further preferably usable as the material

for the polymer electrolyte membrane for fuel cells.

[0114] While the phosphonic acid group introducible into the inventive polybenzazole compound is not particularly restricted in this case, a phosphonic acid group can be introduced into the polybenzazole compound by employing a monomer consisting of aromatic dicarboxylic acid having phosphonic acid such as 2,5-dicarboxyphenylphosphonic acid, 3,5-dicarboxyphenylphosphonic acid, 2,5-bisphosphonoterephthalic acid or the like and a derivative thereof, for example. While the structure of the phosphonic acid group of the polybenzazole compound having the phosphonic acid group is not particularly restricted, the phenylphosphonic acid group type described above is preferable.

[0115] The inventive polybenzazole compound having phosphonic acid group is further preferable when the same includes a benzoxazole bond unit as a primary component and includes an aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group while the conductivity is at least 0.01 S/cm. In this case, the inventive polybenzazole compound is further preferably usable as the material for the solid polymer electrolyte membrane for fuel cells.

[0116] The inventive polybenzazole compound having phosphonic acid group preferably contains no fluorine atom. This is because the inventive polybenzazole compound having a phosphonic acid group can exhibit excellent durability, heat resistance, water resistance and mechanical strength without containing fluorine atoms, and because the production process becomes complex and the cost increases if the compound contains fluorine atoms. Further, there is such a tendency that resistance against methanol is decreased when the compound contains fluorine atoms, leading to a disadvantage for serving as the solid polymer electrolyte membrane for fuel cells. The inventive polybenzazole compound having phosphonic acid group described below similarly preferably contains no fluorine atom.

20 <Solubility in Organic Solvent>

[0117] The inventive polybenzazole compound is further preferable if the same is a polybenzazole compound including polyimidazole bond unit as a component and including aromatic dicarboxylic acid bond unit having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group (also simply referred to as a polyimidazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic group acid in this specification) and satisfies such conditions that solubility in N-methylpyrrolidone (also simply abbreviated as NMP in this specification) is at least 5 % (w/w) and inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid is at least 0.25 dl/g in addition to the aforementioned basic properties.

[0118] Polybenzazole compounds generally have low solubility and may frequently be dissolved only in a strong acidic solvent. When forming a solid polymer electrolyte membrane by a wet method from a strong acidic solution, the membrane structure is so readily heterogenized that it is difficult to prepare a solid polymer electrolyte membrane maintaining stable performance. When the polybenzazole compound is soluble in an organic solvent such as NMP, however, a membrane can be prepared by dry method so that the solid polymer electrolyte membrane which exhibits stable membrane performance over a long period can be readily prepared.

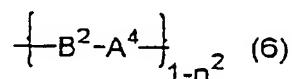
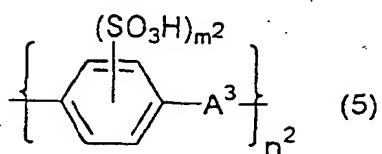
[0119] In this case, therefore, the inventive polybenzazole compound having excellent solubility in NMP can be regarded as a polymeric material excellent in moldability and ion conductivity, and is further preferably usable as the material for the solid polymer electrolyte membrane for fuel cells. If the solubility of the inventive polybenzazole compound in NMP is less than 5 % (w/w), a large quantity of solvent is required for obtaining a solid polymer electrolyte membrane having a desired thickness and hence homogeneity of the membrane tends to be damaged.

[0120] The inventive polybenzazole compound is further remarkably preferable if the same is a polybenzazole compound including a benzoxazole bond unit as a component (also simply referred to as a polybenzoxazole compound in this specification) and includes an aromatic dicarboxylic acid bond unit having at least one sulfonic acid group in molecules while satisfying such conditions that inherent viscosity measured in a methanesulfonic acid solution is at least 0.1 dl/g and solubility in dimethylsulfoxide at 40°C is at least 1 % (w/w) in addition to the aforementioned basic properties.

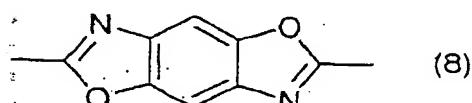
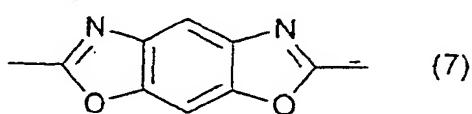
[0121] Dimethylsulfoxide, which can dissolve various substances and is relatively readily removable by drying, is a kind of solvent suitably employed for the processing of polymeric materials. If the inventive polybenzazole compound has solubility in dimethylsulfoxide at least 1 % (w/w) under the 40°C condition, the compound can be slowly dried under a relatively low temperature condition around 40°C for obtaining a dense and homogeneous solid polymer electrolyte membrane. If the solubility of the inventive polybenzazole compound in dimethylsulfoxide at 40°C is less than 1 % (w/w), a large quantity of solvent is required in order to obtain a solid polymer electrolyte membrane having a desired thickness and hence homogeneity of the membrane tends to be damaged. If the inventive polybenzazole compound is dissolved in dimethylsulfoxide under a temperature condition higher than 40°C, there is an unpreferable tendency that the polybenzazole compound causes decomposition or the like during the dissolution.

[0122] The inventive polybenzazole compound is further remarkably preferable when the same includes bond units expressed in the following formulas (5) and (6) in a molar ratio $n^2:(1 - n^2)$ as components and the molar ratio satisfies an expression $0.85 \leq n^2 \leq 1.0$ while the compound satisfies such a condition that sulfonic acid groups in the form of alkaline metal salts are not more than 15 mol % among all sulfonic acid groups in addition to the aforementioned basic properties. In this case, the inventive polybenzazole compound exhibits excellent solubility in dimethylsulfoxide, and

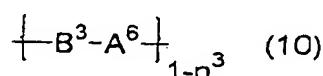
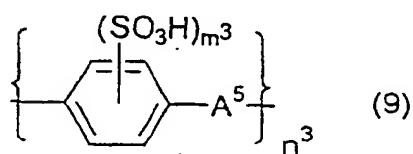
is further preferably usable as the material for the solid polymer electrolyte membrane for fuel cells:



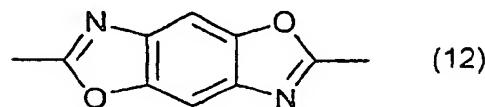
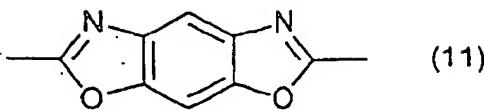
15 where m^2 represents an integer of 1 to 4, B^2 represents a bivalent aromatic bond unit and each of A^3 and A^4 represents a bivalent bond unit expressed in either one of the following formulas (7) and (8) in each of the formulas (5) and (6). A^3 and A^4 may be identical to or different from each other.



30 [0123] The inventive polybenzazole compound is further remarkably preferable if the same includes bond units expressed in the following formulas (9) and (10) in a molar ratio $n^3:(1 - n^3)$ as components and the molar ratio satisfies an expression $0.85 \leq n^3 \leq 1.0$ while the compound satisfies such a condition that sulfonic acid groups in the form of alkaline metal salts are not more than 10 mol % among all sulfonic acid groups in addition to the aforementioned basic properties. In this case, the inventive polybenzazole compound exhibits excellent solubility in dimethylsulfoxide, and is further preferably usable as the material for the solid polymer electrolyte membrane for fuel cells:



50 where m^3 represents an integer of 1 to 4, B^3 represents a bivalent aromatic bond unit and each of A^5 and A^6 represents a bivalent bond unit expressed in either one of the following formulas (11) and (12) in each of the formulas (9) and (10). A^5 and A^6 may be identical to or different from each other.



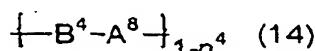
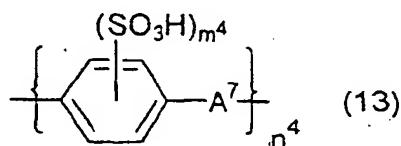
15 [0124] In this case, further, the aforementioned polybenzoxazole compound having sulfonic acid group excellent in solubility in dimethylsulfoxide further preferably provides a polybenzazole compound particularly excellent in processability and ion conductivity if the same satisfies such a condition that the conductivity is at least 0.3 S/cm in addition to the aforementioned basic properties.

20 <Mass Reduction by Water Immersion>

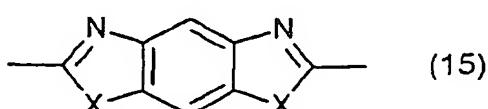
25 [0125] It is further preferable if the inventive polybenzazole compound has at least 1.5 meq/g of sulfonic acid groups and/or phosphonic acid groups in molecules and reduction of mass when immersed in water of 25°C for 72 hours (also simply referred to as mass reduction by water immersion in this specification) is not more than 5 % in addition to the aforementioned basic properties. When mass reduction by water immersion is not more than 5 % in the inventive polybenzazole compound, physical properties are not reduced by dissolution or swelling but the compound is further preferably usable as the material for the solid polymer electrolyte membrane for fuel cells.

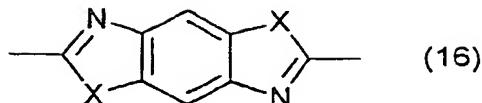
30 [0126] When the inventive polybenzazole compound contains a low-molecular weight component, it is also useful to previously reprecipitate the inventive polybenzazole compound in water for removing the low-molecular weight component having high water solubility.

35 [0127] The aforementioned polybenzazole compound characterized in that mass reduction by water immersion is small is further preferable if the same includes bond units expressed in the following formulas (13) and (14) in a molar ratio $n^4:(1 - n^4)$ as components and the molar ratio satisfies an expression $0.4 \leq n^4 \leq 1.0$ in addition to the aforementioned basic properties. In this case, the inventive polybenzazole compound is particularly excellent in water resistance and further preferably usable as the material for the solid polymer electrolyte membrane for fuel cells:



50 where m^4 represents an integer of 1 to 4, B^4 represents a bivalent aromatic bond unit and each of A^7 and A^8 represents a bivalent bond unit expressed in either one of the following formulas (15) and (16) in each of the formulas (13) and (14). A^7 and A^8 may be identical to or different from each other:





where X represents either S atom or O atom in each of the formulas (15) and (16).

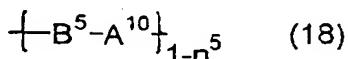
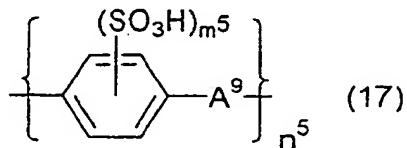
[0128] The aforementioned inventive polybenzazole compound characterized in that mass reduction by water immersion is small is further preferable if the same is a polybenzoxazole and/or polybenzothiazole compound having a sulfonic acid group and satisfies such a condition that the conductivity is at least 0.3 S/cm in addition to the aforementioned basic properties. In this case, as the inventive polybenzazole compound having small mass reduction by water immersion simultaneously shows high conductivity, the same can be regarded as a polybenzazole compound particularly excellent in water resistance and ion conductivity, and is further preferably usable as the material for the solid polymer electrolyte membrane for fuel cells.

[0129] The aforementioned inventive polybenzazole compound characterized in that mass reduction by water immersion preferably has at least 1.5 meq/g of sulfonic acid groups in molecules, and more preferably has at least 2.5 meq/g of sulfonic acid groups in molecules in addition to the aforementioned basic properties. In this case, as the inventive polybenzazole compound having small mass reduction by water immersion simultaneously shows high conductivity, the same can be regarded as a polybenzazole compound particularly excellent in water resistance and ion conductivity, and is further preferably usable as the material for the solid polymer electrolyte membrane for fuel cells.

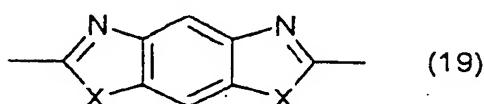
[0130] Further, the aforementioned inventive polybenzazole compound characterized in that mass reduction by water immersion is small is further preferable if the same contains at least 2.5 meq/g of sulfonic acid groups and/or phosphonic acid groups in molecules, mass reduction by water immersion at 25°C is not more than 5 % (w/w) and solubility in dimethylsulfoxide under a 40°C condition is at least 1 % (w/w) in addition to the aforementioned basic properties.

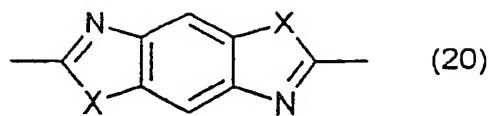
[0131] In this case, the inventive polybenzazole compound can be regarded as a polybenzazole compound particularly excellent in processability and water resistance, and is further preferably usable as the material for the solid polymer electrolyte membrane for fuel cells. Among such polybenzazole compounds, a polybenzazole compound having at least 2.5 meq/g of sulfonic acid groups in molecules is particularly preferable.

[0132] The aforementioned inventive polybenzazole compound having both water resistance and solubility in dimethylsulfoxide is further preferable if the same is the polybenzazole compound according to claim 20 including bond units expressed in the following formulas (17) and (18) in a molar ratio $n^5:(1 - n^5)$ as components with the molar ratio satisfying an expression $0.85 \leq n^5 \leq 1.0$ in addition to the aforementioned basic properties. In this case, the inventive polybenzazole compound is particularly excellent in processability and water resistance, and further preferably usable as the material for the solid polymer electrolyte membrane employed for fuel cells:



50 where m^5 represents an integer of 1 to 4, B^5 represents a bivalent aromatic bond unit and each of A^9 and A^{10} represents a bivalent bond unit expressed in either one of the following formulas (19) and (20) in each of the formulas (17) and (18). A^9 and A^{10} may be identical to or different from each other:





where X represents either S atom or O atom in each of the formulas (19):and (20).

10 [0133] In relation to the aforementioned inventive polybenzazole compound having both water resistance and solubility in dimethylsulfoxide, a polybenzazole compound having conductivity of at least 0.3 S/cm is a polybenzazole compound exhibiting excellent performance also in ion conductivity in addition to processability and water resistance, and is further preferable.

15 <Mass Reduction by Heat>

20 [0134] In general, a sulfonic acid group and/or a phosphonic acid group bonded to an aromatic ring readily causes desulfonation and/or dephosphonation by heat. Therefore, an aromatic polymer having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group is generally inferior in thermal stability.

25 [0135] While ion conductivity is generally increased as the quantity of sulfonic acid groups and/or phosphonic acid groups contained in the polymer is increased, thermal decomposition starts with elimination of sulfonic acid groups and/or phosphonic acid groups in the polymer having sulfonic acid groups and/or phosphonic acid groups and hence a thermal decomposition temperature is decreased as the quantity of sulfonic acid groups and/or phosphonic acid groups is increased. No technique capable of solving this problem at a satisfactory level has been heretofore disclosed, and obtaining a polymeric material excellent in both ion conductivity and heat resistance capable of forming a material for a solid polymer electrolyte membrane remains as an unsolved subject in this technical field.

30 [0136] On the other hand, the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group is excellent in thermal stability. The inventive polybenzazole is further preferable if the conductivity is at least 0.01 S/cm and the temperature at which 3 % mass reduction occurs based on the mass at 200°C in thermogravimetry (also abbreviated as TGA in this specification) (simply referred to as a 3 % mass reduction temperature in this specification) is at least 370°C in addition to the aforementioned basic properties. This 3 % mass reduction temperature is further preferably at least 400°C, and most preferably at least 440°C.

35 [0137] In this case, the inventive polybenzazole compound particularly excellent in ion conductivity and heat resistance is further preferably usable as the material for the solid polymer electrolyte membrane for fuel cells, and can be regarded as an answer to the aforementioned problem.

40 [0138] The aforementioned inventive polybenzazole compound excellent in thermal stability is further preferable if the same is polybenzazole having phosphonic acid group and satisfies such a condition that the 3 % mass reduction temperature is at least 400°C in addition to the aforementioned basic properties. This 3 % mass reduction temperature is further preferably at least 420°C, and most preferably at least 450°C. Also in this case, the inventive polybenzazole compound particularly excellent in ion conductivity and heat resistance is further preferably usable as the material for the solid polymer electrolyte membrane for fuel cells, and can be regarded as an answer to the aforementioned problem not solved by the prior art.

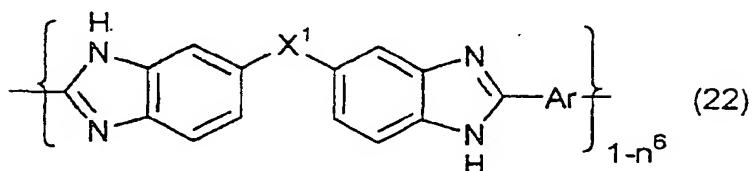
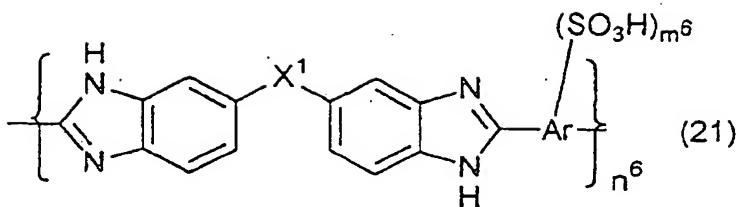
45 [0139] In relation to the aforementioned polybenzazole compound having phosphonic acid group excellent in thermal stability, a polybenzazole compound having solubility of at least 5 % (w/w) in NMP is further preferable. In this case, the inventive polybenzazole compound is particularly excellent also in processability along with durability/stability under a high temperature, and is further preferably usable as the material for the solid polymer electrolyte membrane for fuel cells. It can be said further preferable if this polybenzazole compound is a polybenzimidazole compound in addition to the excellent solubility in NMP.

50 [0140] If the phosphonic acid group-containing polybenzazole compound excellent in durability and processability at high temperatures shows the conductivity at least 0,001 S/cm, the compound is further preferable in the point that the same is excellent also in ion conductivity in addition to durability and processability at high temperatures.

<Polybenzimidazole Compound Having Sulfonic Acid Group>

55 [0141] Among the inventive polybenzazole compounds heretofore described, a polybenzazole compound including bond units expressed in the following formulas (21) and (22) in a molar ratio $n^6:(1 - n^6)$ and satisfying an expression $0.2 \leq n^6 \leq 1.0$ in addition to the aforementioned basic properties is most preferable. In this case, the inventive polybenzazole compound is excellent also in solvent resistance and mechanical strength along with durability/stability at high temperatures and is further preferably usable as the material for the solid polymer electrolyte membrane for fuel

cells:



20 where m^6 represents an integer of 1 to 4, Ar represents an aromatic bond unit, X^1 represents at least one selected from a group consisting of -O-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- and -OPhO- and Ph represents a bivalent bond unit in each of the formulas (21) and (22).

25 [0142] If $n^6 = 1.0$, the inventive polybenzazole compound forms a homopolymer that all repeating units contain sulfonic acid groups. In the aforementioned polybenzimidazole compound having sulfonic acid group excellent also in solvent resistance and mechanical strength along with durability/stability at high temperatures, it is difficult to hold high ion conductivity while holding water resistance if $m^6 \geq 4$.

30 [0143] While aromatic tetramines capable of serving as monomers for the benzimidazole bond units having the structures expressed in each of the formulas (21) and (22) is not particularly restricted, 3,3'-4,4'-tetraminodiphenyl ether, 3,3'-4,4'-tetraminodiphenylsulfone, 2,2-bis(3,4-diaminophenyl)propane, 2,2-bis(3,4-diaminophenyl)hexafluoropropane, bis(3,4,-diaminophenoxy)benzene and the like and derivatives thereof can be listed, for example. As specific examples of these derivatives, salts with acid such as hydrochloric acid, sulfuric acid and phosphoric acid can be listed.

35 [0144] While these aromatic tetramines may be singly used, it is also possible to simultaneously use a plurality of such materials. Further, these aromatic teramines may contain a well-known antioxidant such as tin (II) chloride or a phosphorous acid if necessary.

40 [0145] Aromatic dicarboxylic acid having sulfonic acid group capable of forming the monomer for the benzimidazole bond unit having the structure of the formula (21) is not particularly restricted but compounds containing one to four sulfonic acid groups in aromatic dicarboxylic acid can be used.

45 [0146] As specific examples, aromatic dicarboxylic acid having sulfonic acid such as 2,5-dicarboxybenzenesulfonic acid, 3,5-dicarboxybenzenesulfonic acid, 2,5-dicarboxy-1,4-benzenedisulfonic acid, 4,6-dicarboxy-1,3-benzenedisulfonic acid and 2,2'-disulfo-4,4'-biphenyldicarboxylic acid and derivatives thereof can be listed. As specific examples of these derivatives, salts with alkaline metal such as of sodium and potassium and an ammonium salt can be listed.

50 [0147] While such aromatic dicarboxylic acid having sulfonic acid group may be singly employed, it is possible to synthesize the inventive polybenzazole compound by reacting the aromatic dicarboxylic acid with aromatic dicarboxylic acid having no sulfonic acid group capable of forming the monomer for the benzimidazole bond unit having the structure of the formula (22) in the form of copolymerization.

55 [0148] While aromatic dicarboxylic acid having no sulfonic acid group employable for synthesizing the inventive polybenzazole compound along with such aromatic dicarboxylic acid having sulfonic acid group is not particularly restricted, it is possible to use general aromatic dicarboxylic acids reported for the preparation of polyesters such as terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, diphenyl ether dicarboxylic acid, diphenylsulfonedicarboxylic acid, biphenyldicarboxylic acid, terphenyldicarboxylic acid or 2,2-bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropane, for example.

[0149] The purity of aromatic dicarboxylic acid having a sulfonic acid group is not particularly restricted but at least 98 % is preferable and at least 99 % is more preferable. This is because a polyimidazole compound polymerized from an aromatic dicarboxylic acid having sulfonic acid group exhibits such a tendency that the degree of polymerization is lowered as compared with a case of employing aromatic dicarboxylic acid having no sulfonic acid group and hence it is preferable to employ aromatic dicarboxylic acid having sulfonic acid group with the highest possible purity.

[0150] When using aromatic dicarboxylic acid having no sulfonic acid group with aromatic dicarboxylic acid having sulfonic acid group, it is possible to clarify an excellent effect of the inventive polybenzazole compound having a sulfonic

acid group for serving as the material used for the solid polymer electrolyte membrane for fuel cells by setting the content of aromatic dicarboxylic acid having a sulfonic acid group to at least 20 mol % in the total aromatic dicarboxylic acid. In order to derive the said effect of the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group in a salient form, it is further preferable to set the content of aromatic dicarboxylic acid having sulfonic acid group to at least 50 mol % in the total aromatic dicarboxylic acid.

[0151] It is repeated that the aforementioned inventive polybenzimidazole compound having sulfonic acid group is excellent in durability, solvent resistance and mechanical properties. For example, the molecular weight reduction by hydrolysis in hot water is small, swelling in an acidic aqueous solution is also small, and there is no apprehension of breaking even if the membrane is thin.

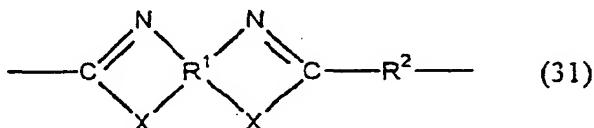
10 <Resin Composition>

[0152] Also when the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group is singly compounded into a resin composition as a main component, the obtained resin composition is preferably usable as the material for the solid polymer electrolyte membrane for fuel cells. However, the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group is not restricted to single use but the obtained resin composition is preferably usable as the material for the solid polymer electrolyte membrane for fuel cells also when the compound is compounded as the main component along with a polybenzazole compound having no ionic group.

[0153] It is assumed that the polybenzazole compounds having no ionic group compoundable with the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group (also simply referred to as a polybenzazole compound having no ionic group) denotes aromatic polyoxazoles, aromatic polythiazoles, aromatic polyimidazoles, compositions containing the same and copolymers thereof.

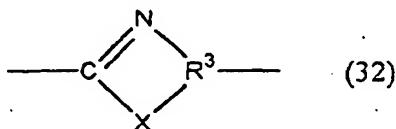
[0154] In other words, the inventive resin composition contains the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group and polybenzazole compound having no ionic group. It is assumed that the inventive resin composition also includes a resin composition consisting of the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group alone.

[0155] The polybenzazole compound having no ionic group compoundable with the inventive resin composition is generally a polybenzazole compound containing a repeating unit having the structure of the following formula (31) as a component:



40 where R¹ represents a quadrivalent aromatic bond unit capable of forming an azole ring, and X represents O atom, S atom or NH group in the formula (31). R² represents a bivalent aromatic bond unit. Each of R¹ and R² may be a single aromatic ring, several aromatic rings or a fused ring, and may have one or more stable substituent groups. Further, each of R¹ and R² may have a hetero ring structure provided with N atoms, S atoms, O atoms etc. in the aromatic ring thereof.

[0156] The polybenzazole compound having no ionic group compoundable into the inventive resin composition can also be presented as a repeating unit having the structure shown in the following formula (32):



55 where X represents O atom, S atom or NH group in the formula (32). R³ represents a trivalent aromatic bond unit capable of forming an azole ring.

[0157] The polybenzazole compound having no ionic group compoundable into the inventive resin composition may be a polybenzazole compound containing repeating units consisting of the bond units expressed in both of the formulas (31) and (32).

[0158] While the polybenzazole compound having no ionic group compoundable into the inventive resin composition

is not particularly restricted, poly{(benz[1,2-d:5,4-d']bisoxazole-2,6-diyl)-1,4-phenylene}, poly{(Benz[1,2-d:5,4-d']bisoxazole-2,6-diyl)-1,4-phenylene}, poly{benz[1,2-d:5,4-d']bisthiazole-2,6-diyl)-1,4-phenylene}, poly{(benz[1,2-d:4,5-d']bisimidazole-2,6-diyl)-1,4-phenylene}, poly{benz[1,2-d:4,5-d']bisimidazole-2,6-diyl)-1,4-phenylene}, poly{2,2'-(p-phenylene)-6,6'-bibenzoxazole}, poly{2,2'-(m-phenylene)-6,6'-bibenzoxazole}, poly{2,2'-(p-phenylene)-6,6'-bibenzthiazole}, poly{2,2'-(m-phenylene)-6,6'-bibenzthiazole}, poly(2,5-benzoxazole), poly(2,6-benzthiazole), poly(2,5-benzthiazole), poly(2,6-benzimidazole), poly(2,5-benzimidazole) and the like can be listed, for example.

[0159] Among these compounds, poly{(benz[1,2-d:5,4-d']bisoxazole-2,6-diyl)-1,4-phenylene}, poly{(Benz[1,2-d:4,5-d']bisoxazole-2,6-diyl)-1,4-phenylene}, poly{benz[1,2-d:5,4-d']bisthiazole-2,6-diyl)-1,4-phenylene}, poly{(benz[1,2-d:4,5-d']bisthiazole-2,6-diyl)-1,4-phenylene}, poly(2,6-benzoxazole), poly(2,5-benzoxazole), poly(2,6-benzthiazole), poly(2,5-benzthiazole) and the like are particularly preferable for the polybenzazole compounds having no ionic group compoundable into the inventive resin composition.

[0160] The degree of polymerization of the polybenzazole compound having no ionic group compoundable into the inventive resin composition is preferably such a degree of polymerization that inherent viscosity measured in methanesulfonic acid is at least 0.5 dl/g, and more preferably such a degree of polymerization that the inherent viscosity is at least 1 dl/g. Further, this degree of polymerization is preferably such a degree of polymerization that the aforementioned inherent viscosity is not more than 50 dl/g, and more preferably such a degree of polymerization that the inherent viscosity is not more than 30 dl/g. Moldability and mechanical properties of the resin composition tend to decrease if the compound has such a degree of polymerization that the aforementioned inherent viscosity is less than 0.5 dl/g, while processability of the resin composition tends to decrease if the compound has such a degree of polymerization that the aforementioned inherent viscosity exceeds 50 dl/g.

[0161] The content of the polybenzazole compound having no ionic group in the inventive resin composition is preferably at least 1 mass % with respect to the mass of the overall resin composition, and more preferably at least 10 mass %. This content is preferably not more than 99 mass %, more preferably not more than 50 mass %, and most preferably not more than 30 mass %. Moldability and mechanical properties tend to lower if this content is less than 1 mass %, while target characteristics for serving as a polymer electrolyte tend to lower if this content exceeds 99 mass %.

[0162] A well-known arbitrary method can be employed for mixing the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group and the polybenzazole compound having no ionic group with each other. While the compounds can be dissolved in a proper solvent and mixed with each other, melted/kneaded or pulverized and mixed with each other, the method is not restricted to these.

[0163] Among these mixing methods, the method of dissolving the compounds in a solvent and mixing the same with each other is preferable in consideration of simplicity of preparation steps, the preparation cost and the quality. More specifically, solutions dissolving the compounds may be mixed with each other, or the compounds may be simultaneously mixed with each other and dissolved.

[0164] While an aprotic polar solvent such as N,N-dimethylacetamide, N,N-dimethylformamide, dimethylsulfoxide, N-methylpyrrolidone and hexamethylphosphoramide or strong acid such as polyphosphoric acid, methanesulfonic acid, sulfuric acid and trifluoroacetic acid can be employed as the solvent for dissolving the compounds, the solvents are not restricted to these. While these solvents may be singly employed, a plurality of such solvents may be mixed with one another and used in a possible range. Further, a solution prepared by adding Lewis acid such as lithium bromide, lithium chloride or aluminum chloride into an organic solvent may be employed as the solvent system for dissolving the compounds as means for improving solubility of the compounds.

[0165] The total concentration of the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group and the polybenzazole compound having no ionic group in the aforementioned solution is preferably at least 0.1 mass %, and more preferably at least 0.5 mass %. This total concentration is preferably not more than 30 mass %, and more preferably not more than 5 mass %. Moldability of the resin composition tends to lower if this total concentration is less than 0.1 mass %, while processability of the resin compound tends to lower if this total of the concentrations exceeds 30 mass %.

50 <Resin Molding>

[0166] The inventive resin molding contains the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group.

[0167] In other words, the inventive resin molding can be prepared by molding a resin composition containing the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group or a solution obtained by dissolving the resin composition into the form of fiber or a film by an arbitrary well-known molding method such as extrusion, spinning, rolling or casting.

[0168] Among these molding methods, a method of molding the inventive resin composition from a solution obtained

by dissolving the same in a proper solvent is preferable. Therefore, the inventive resin molding prepared by molding the inventive resin composition necessarily contains the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group.

[0169] While a proper solvent can be selected from aprotic polar solvents such as N,N-dimethylacetamide, N,N-dimethylformamide, dimethylsulfoxide, N-methylpyrrolidone and hexamethylphosphoramide or strong acids such as polyphosphoric acid, methanesulfonic acid, sulfuric acid and trifluoroacetic acid as the solvent for dissolving the inventive resin composition, the solvents are not particularly restricted to these.

[0170] While these solvents may be singly employed, a plurality of such solvents may be mixed with one another and used in a possible range. Further, a solution prepared by adding Lewis acid such as lithium bromide, lithium chloride or aluminum chloride into an organic solvent may be employed as the solvent system, as means for improving solubility of the inventive resin composition.

[0171] The concentration of the inventive resin composition in the solution is preferably at least 0.1 mass %, and more preferably at least 1 mass %. Further, this concentration is preferably not more than 30 mass %, and more preferably not more than 25 mass %. Moldability of the resin molding tends to decrease if this concentration is less than 0.1 mass %, while processability of the resin molding tends to decrease if this concentration exceeds 30 mass %.

[0172] Further, a well-known molding method can be employed as the method of obtaining the resin molding from the solution containing the inventive resin composition. For example, the resin molding containing the resin composition containing the polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group can be obtained by removing the solvent by heating, vacuum drying, immersion in a non-solvent miscible with the solvent dissolving the resin composition but substantially incapable of dissolving the resin composition or the like.

[0173] If the solvent for dissolving the inventive resin composition is an organic solvent, it is preferable to distill away the solvent by heating or vacuum drying. If this solvent is strong acid, it is preferable to immerse the same in water, methanol or acetone. At this time, the solution can be molded into fiber or a film in the form of a composite with another resin composition at need. For example, it is convenient to obtain an excellent molding when combining the resin composition with another resin composition containing a polybenzazole compound with similar solubility.

<Solid Polymer Electrolyte Membrane>

[0174] The inventive solid polymer electrolyte membrane contains the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group.

[0175] The inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group having excellent ion conductivity is suitable for a film or a membrane to be used as an ion exchange membrane for a fuel cell or the like. Therefore, the inventive solid polymer electrolyte membrane is also excellent in ion conductivity and suitably used as an ion exchange membrane for a fuel cell or the like.

[0176] The inventive solid polymer electrolyte membrane can be obtained by molding the resin composition containing the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group.

[0177] A preferable method of preparing a membrane mainly composed of the resin composition containing the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group is casting from a solution containing the inventive resin composition. The membrane containing the resin composition containing the polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group can be obtained by removing the solvent from the cast solution as described above.

[0178] In this case, the solvent is preferably removed by drying in view of homogeneity of the membrane. The solvent is preferably dried under a low pressure at the lowest possible temperature, in order to prevent the resin composition and the solvent from decomposition and alteration. A glass plate or a Teflon plate can be employed as a cast substrate. If the solution has high viscosity, the substrate or the solution is heated and cast at high temperature so that the viscosity of the solution is reduced and the solution can be readily cast.

[0179] In this case, the thickness of the cast solution (also simply referred to as a cast thickness in this specification) is not particularly restricted but is preferably at least 10 μm , and more preferably at least 100 μm . Further, this thickness is preferably not more than 1000 μm , and more preferably not more than 500 μm . There is such a tendency that the membrane obtained from the cast solution cannot keep its form if this thickness is less than 100 μm , while there is such a tendency that a heterogeneous membrane is readily formed if this thickness exceeds 1000 μm .

[0180] Further, a well-known method can be employed for controlling the cast thickness. For example, the cast thickness can be kept constant through an applicator or a doctor blade or the cast area can be kept constant with a glass dish or the like for controlling the cast thickness constant in response to the quantity or the concentration of the solution.

[0181] A more homogeneous membrane can be obtained by adjusting the speed for removing the solvent from the solution cast in the aforementioned manner. When heating the solution, for example, the heating temperature may be set low in an initial stage for reducing the evaporation rate. When immersing the solution in a non-solvent such as water, the rate of solidification of the polymer can be adjusted by leaving the solution in the air or inert gas for a proper

time or the like.

[0182] The inventive solid polymer electrolyte membrane, which can be set to an arbitrary thickness in response to its object, is preferably as thin as possible in consideration of ion conductivity. More specifically, the thickness is preferably not more than 200 μm , more preferably not more than 50 μm , and most preferably not more than 20 μm .

5 [0183] On the other hand, the inventive solid polymer electrolyte membrane, which can be set to an arbitrary thickness in response to its object, is preferably as thick as possible in consideration of mechanical strength. More specifically, the thickness is preferably at least 5 μm , more preferably at least 10 μm , and most preferably at least 20 μm .

10 [0184] The membrane according to the present invention is excellent in durability, solvent resistance and mechanical properties. For example, deterioration under a high temperature is small as the durability, swelling in an acidic aqueous solution is also small as the solvent resistance, and there is no apprehension of breaking or the like in handling of the membrane as the technical properties. Further, the membrane containing the inventive polymer structure as the main component can also be utilized as a paint such as binder resin for preparing an assembly of the inventive ion exchange membrane and an electrode.

15 < Solid Polymer Electrolyte Membrane/Electrode Assembly>

[0185] The resin composition containing the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group can be preferably used in an assembly of a solid polymer electrolyte and electrode catalytic layers formed by a solid electrolyte membrane and the electrode catalytic layers bonded to both surfaces thereof as a component of the solid polymer electrolyte membrane/electrode assembly.

20 [0186] At this time, the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group preferably has at least 1.5 meq/g of sulfonic acid groups and/or phosphonic groups in molecules in view of ion conductivity, and particularly preferably has at least 2.5 meq/g of sulfonic acid groups and/or phosphonic groups.

25 [0187] The feature of the inventive polymer electrolyte membrane/electrode assembly resides in that the solid polyelectrolytic membrane and/or the electrode catalytic layers contain the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group.

[0188] In the inventive polymer electrolyte membrane/electrode assembly, both of the solid polymer electrolyte membrane and the electrode catalytic layers are preferably mainly composed of the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group.

30 [0189] In the inventive polymer electrolyte membrane/electrode assembly, it is more preferable if a binder bonding the solid polymer electrolyte membrane and the electrode catalytic layers to each other contains the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group.

[0190] Inherent viscosity of the aforementioned binder containing the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group in methanesulfonic acid is preferably at least 0.1 dl/g, and more preferably at least 0.3 dl/g. This inherent viscosity is preferably not more than 30 dl/g, and more preferably not more than 25 dl/g.

35 [0191] In the inventive polymer electrolyte membrane/electrode assembly, conventional perfluorocarbonsulfonic acid polyelectrolytes such as "Nafion (registered trademark)" by Du Pont, "Dow Membrane" by Dow Chemical, "Flemion (registered trademark)" by Asahi Glass Co., Ltd., "Aciplex (registered trademark)" by Asahi Chemical Industry Co., Ltd., "Gore Select (registered trademark)" by Gore-Tex or the like or polymer electrolytes containing sulfonated polyether-sulfones or sulfonated polyether ketones, polybenzimidazole impregnated with strong acid such as phosphoric acid or sulfuric acid or the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group can be preferably used as the solid polymer electrolyte membrane. Further, a solid polymer electrolyte membrane containing a plurality of such polymer electrolyte can also be employed as the polymer electrolyte membrane in the range not remarkably damaging ion conductivity.

40 [0192] A solid polymer electrolyte membrane prepared by mixing a polymer other than the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group may also be employed as the polymer electrolyte membrane employed for the inventive polymer electrolyte membrane/electrode assembly. A polyazole polymer having excellent compatibility is preferable as the mixed polymer.

45 [0193] The polymer electrolyte membrane employed in the inventive polymer electrolyte membrane/electrode assembly can be obtained by dissolving a resin composition containing various types of polyelectrolytes in a solution, casting the mixture and thereafter removing a solvent by drying or immersing the mixture in a non-solvent, or by a well-known arbitrary molding method of molding such a solution or resin composition by thermal pressing, rolling or extrusion.

50 [0194] The thickness of the solid polymer electrolyte membrane employed in the inventive polymer electrolyte membrane/electrode assembly is preferably at least 5 μm , and more preferably at least 10 μm . Further, this thickness is preferably not more than 300 μm , and more preferably not more than 100 μm .

55 [0195] When molding the solid polymer electrolyte membrane employed in the inventive polymer electrolyte mem-

brane/electrode assembly, it is preferable to dissolve the resin composition containing the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group in a solvent for molding the same.

5 [0196] In this case, the solvent suitable for dissolving the resin composition containing the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group is not particularly restricted but an aprotic polar solvent such as dimethylsulfoxide, N-methylpyrrolidone, dimethylformamide, dimethylacetamide or hexamethylphosphoramide, a nitrated compound such as nitromethane or nitrobenzene to which Lewis acid such as aluminum chloride, lithium chloride or lithium bromide is added or strong acid such as polyphosphoric acid, sulfuric acid, methanesulfonic acid, ethanesulfonic acid, chlorosulfonic acid or trifluoroacetic acid can be listed, for example. While these solvents can be singly used, a plurality of such solvents may be mixed with each other and used in the range not exerting bad influence on the characteristics of the solid polymer electrolyte membrane employed in the inventive polymer electrolyte membrane/electrode assembly.

10 [0197] Among these solvents, the aprotic polar solvent such as dimethylacetamide is preferable. Further, Lewis acid such as aluminum chloride, lithium chloride or lithium bromide may be added to the aprotic polar solvent, in order to improve solubility of the polymer and stability of the solution. When the content of sulfonic acid groups and/or phosphonic acid groups in the inventive polybenzoxazole or polybenzthiazole having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group is large, solubility in the aprotic polar solvent is more preferably improved.

15 [0198] The inventive polymer electrolyte membrane/electrode assembly can be obtained by hot-pressing a catalytic metal and a binder to a solid polymer electrolyte membrane or holding the said solid polymer electrolyte membrane between materials obtained by spraying or applying a polymer electrolyte such as the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group to commercially available gas-diffusion electrodes for impregnating the former with the latter and jointing the same to each other.

20 [0199] The inventive polymer electrolyte membrane/electrode assembly can also be obtained by holding a solid polymer electrolyte membrane between materials prepared by stacking paste prepared by homogeneously dispersing the said polymer electrolyte and a catalyst in a solvent on resin films of Teflon, polypropylene, polyethylene or poly-25 ethylene terephthalate by repeating application and drying while directing catalytic layers inward, and jointing these materials by hot pressing.

25 [0200] Further, the inventive polymer electrolyte membrane/electrode assembly can also be obtained by applying the said paste prepared by homogeneously dispersing the polymer electrolyte and the catalyst in the solvent to the solid polymer electrolyte membrane with a brush, a paint brush or an applicator or by a method such as spraying or printing and thereafter drying the solvent for jointing the materials. The assembly can also be obtained by jointing electrode materials such as carbon paper and a polymer electrolyte membrane to each other with such paste. These methods may be carried out with an ionic group as an alkaline metallic salt such as Na and thereafter returning the same to the original acid by acid treatment after jointing. It is also possible to directly joint the catalyst to the solid polymer electrolyte membrane by sputtering or the like.

30 [0201] When employing the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group as the polymer electrolyte, the said solvent can be used. In this case, the concentration of the polymer electrolyte in the solvent or the paste is preferably at least 0.1 mass %, and more preferably at least 1 mass %. Further, this concentration is preferably not more than 30 mass %, and more preferably not more than 20 mass %.

35 [0202] In the inventive polymer electrolyte membrane/electrode assembly, a conductive material carrying fine particles of the catalytic metal is preferable as the catalyst employed for the electrode catalytic layers, and may contain another component. This catalytic metal is preferably a noble metal mainly composed of platinum, and may include another metal such as rhodium, palladium, gold, silver, iridium or ruthenium.

40 [0203] The particle diameter of this catalyst is preferably at least 1 nm, and more preferably at least 5 nm. The particle diameter of this catalyst is preferably not more than 50 nm, and more preferably not more than 30 nm.

45 [0204] In the electrode catalytic layers employed for the inventive polymer electrolyte membrane/electrode assembly, the quantity of the catalyst with respect to the polymer electrolyte is preferably at least 50 mass %, and more preferably at least 70 mass %. The quantity of this catalyst is preferably not more than 1,000 mass %, and more preferably not more than 500 mass %.

50 [0205] Another component in the electrode catalytic layers employed for the inventive polymer electrolyte membrane/electrode assembly is not particularly restricted but polytetrafluoroethylene, tetrafluoroethyleneperfluoroalkylvinyl ether copolymer, tetrafluoroethylenehexafluoroethylene copolymer or the like can be listed as a binder, for example.

55 [0206] While proper hot pressing conditions for molding the electrode catalytic layers employed for the inventive polymer electrolyte membrane/electrode assembly can be selected depending on the used materials, the temperature of hot pressing is preferably at least 100°C and more preferably at least 150°C, in order to attain excellent moldability. Further, the temperature of hot pressing is preferably not more than 300°C, and more preferably not more than 250°C. The pressure of hot pressing is preferably at least 1 MPa, and more preferably at least 2 MPa. Further, the pressure of hot pressing is preferably not more than 10 MPa, and more preferably not more than 7 MPa.

<Examples>

[0207] While the present invention is described in more detail in Examples, the present invention is not restricted to these.

5 [0208] In this specification, various types of measurements and evaluation tests were carried out as follows:

(i) Measurement of Inherent Viscosity in Concentrated Sulfuric Acid

10 [0209] A sample polymer was dissolved in concentrated sulfuric acid at a concentration of 0.5 g/dl, and viscosity was measured in a thermostat of 30°C with an Ostwald viscometer for obtaining the inherent viscosity $[\ln(t_a/t_b)]/c$ (ta represents the fall time (sec.) of a sample solution, tb represents the fall time (sec.) of a solvent and c represents the polymer concentration (g/dl)).

15 (ii) Measurement of Inherent Viscosity of Solution in Methanesulfonic Acid

[0210] A sample polymer was dissolved in methanesulfonic acid at 0.05 g/dl and viscosity was measured with an Ubbelohde viscometer under a condition of 25°C. The inherent viscosity was calculated with the formula described above.

20 (iii) Measurement of Ion Conductivity

[0211] Platinum wires (diameter: 0.2 mm) were pressed against the surface of a strip sample on an own-made measuring probe (made of Teflon) and the sample was held in a thermo-hygrostat oven (Nagano Science Equipment Mfg. Co., Ltd., LH-20-01) under conditions of 80°C and 95 % RH for measuring complex impedance between the platinum wires at 10 KHz with 1250 FREQUENCY RESPONSE ANALYSER by SOLARTRON. Measurement was performed while varying the distance between wires for calculating conductivity by canceling contact resistance between a membrane and the platinum wires from a slope plotting the measured value of resistance against the wire distance through the following equation:

30
$$\text{conductivity [S/cm]} = 1/\text{membrane width [cm]} \times \text{membrane thickness [cm]} \times \text{resistance slope [Q/cm]}$$

(iv) Measurement of Solubility in N-Methylpyrrolidone

35 [0212] 10.00 g of N-methylpyrrolidone and 0.50 g of a sample polymer were introduced into a 50 ml of flask, stirred in an oil bath at 170°C under a nitrogen atmosphere for 3 hours, and filtrated through a glass filter of 1G2. Solubility was determined as at least 5 % when no residue was visually recognized on the filter.

40 (v) Measurement of Solubility in Dimethylsulfoxide

[0213] 10.00 g of dimethylsulfoxide and 0.10 g of a sample polymer were introduced into a 50 ml of flask, stirred in an oil bath at 40°C under a nitrogen atmosphere for 3 days, and filtrated through a glass filter of 1G2. Solubility was determined as at least 1 % when no residue was visually recognized on the filter.

45 (vi) Measurement of Mass Reduction by Water Immersion

[0214] 100 mg of a sample polymer was immersed in 10 ml of ion exchanged water at 25°C for 3 days, and a residue was filtrated through a glass filter of 1G2. After the filtration, the filter was vacuum-dried at 80°C overnight-for obtaining the mass of the residue from the mass difference before and after the filtration.

50 (vii) Evaluation of Hot Water Resistance

[0215] A membrane sample was immersed in boiling water for 1 hour, for visually determining whether the form of the membrane was changed by swelling or dissolution or not.

55 (viii) Evaluation of Durability

[0216] A sample polymer was immersed in water of 100°C in an ample and left for 3 days. The inherent viscosity

was measured for the samples before and after the treatment in the aforementioned manner. Durability was evaluated from change of the measured value of the inherent viscosity.

5 (ix) Measurement of 3 % Mass Reduction Temperature with TGA

[0217] Measurement with TGA was carried out with about 5 mg of a polymer having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group substantially free from salt form under an argon atmosphere with TGA-50 by Shimadzu Corporation. The temperature was increased up to 150°C at 10°C/min., thereafter the sample was held for 30 minutes to remove moisture from the same, and measurement was further carried out up to 600°C at a heating rate of 10°C/min. 10 When the mass of the sample was reduced by 3 % with reference to the sample mass upon heating to 200°C, the current temperature was defined as the 3 % mass reduction temperature.

(x) Measurement of IR Spectrum

15 [0218] The IR spectrum of a sample polymer was measured with a spectrometer FTS-40 by Biorad and a microscope UMA-300A by Biorad.

<Example 1>

20 [0219] First, 1.500 g (5.389×10^{-3} mol) of 3,3',4,4'-tetraminodiphenylsulfone, 1.445 g (5.389×10^{-3} mol) of 2,5-di-carboxybenzenesulfonic acid monosodium salt (abbreviation: STA, purity: 99 %), 20.48 g (0.1082 mol as phosphorus pentoxide) of polyphosphoric acid (phosphorus pentoxide content: 75 mass %) and 16.41 g (0.1156 mol) of phosphorus pentoxide were charged in a polymerization vessel.

25 [0220] Then, nitrogen was fed into the polymerization vessel, and the reaction mixture were slowly stirred on an oil bath and heated to 100°C. Then, the materials were held at 100°C for 1 hour, thereafter heated to 150°C and polymerized for 1 hour, and heated to 200°C and polymerized for 4 hours. After completing the polymerization, the mixture was allowed to cool, poured into water, and the polymer obtained was repeatedly rinsed in a blender until pH test paper was neutralized. The polymer obtained was vacuum-dried at 80°C overnight.

30 [0221] The resulting polymer exhibited inherent viscosity of 1.35 dl/g in concentrated sulfuric acid. Fig. 1 shows a result of measurement of the IR spectrum of the polymer. It is understood from the result of the IR spectrum shown in Fig. 1 that this is polybenzimidazole containing sulfonic acid groups according to the present invention.

35 [0222] Then, 400 mg of the polymer was mixed with 4 ml of NMP and the mixture was stirred and heated to 170°C on an oil bath to be dissolved. The obtained solution was cast onto a glass plate on a hot plate with a thickness of about 200 μm, and NMP was evaporated. The film obtained was peeled from the glass plate, vacuum-dried at 80°C overnight and thereafter immersed in acetone thereby removing the solvent and employed for the measurement of ion conductivity.

40 [0223] Then, the obtained membrane was subjected to TGA measurement. Fig. 2 shows the chart of TGA measurement obtained at this time. It is understood from the result shown in Fig. 2 that the 3 % mass reduction temperature is 462°C.

45 [0224] The obtained membrane exhibited ion conductivity of 0.018 S/cm under conditions of 80°C and 95 % RH, and the measured ion conductivity kept stable performance over a long period. While the obtained membrane was immersed in boiling water for 1 hour, no change of the shape was recognized. Inherent viscosity measured after immersing the membrane in water of 100°C for 3 days was 1.37 dl/g, and no change from that before the treatment was recognized. In addition, even if a thin membrane of about 10 μm in thickness was prepared, the membrane was not broken in the aforementioned various evaluation tests.

[0225] Table 1 shows the results of the aforementioned various measurements.

Table 1

5 Polymer Composition (Molar ratio)		10 Polymer Performance			15 Membrane Performance	
TAS	STA	Inherent Viscosity*1 (dl/g)	Durability ((dl/g)*2	3 % Mass Reduction Temperature (°C)	Ion Conductivity [S/cm]	Hot Water Resistance *3
10 50	10 50	10 1.35	10 1.37	10 462	10 0.018	10 no change

*1: inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid

*2: inherent viscosity after immersion/storage in hot water

*3: visual evaluation after immersion in hot water

15 <Example 2>

[0226] A polymer was prepared by polymerization similarly to Example 1 except that STA and terephthalic acid (abbreviation: TPA) were employed in place of STA with varying the mixing ratio for attaining 5.389×10^{-3} mol in total, for preparing a membrane and performing various measurement tests and various evaluation tests.

[0227] As a result of the various measurements, ion conductivity kept stable performance over a long period in every sample, and the shape of the membrane was also excellently maintained. Also, even if a thin membrane of about 10 μm in thickness was prepared, the membrane was not broken in the aforementioned various evaluation tests. Table 2 shows results of the various measurements.

25
Table 2

30 Polymer Composition (molar ratio)		35 Polymer Performance			40 Membrane Performance	
TPA	STA	Inherent Viscosity*1 (dl/g)	Durability (dl/g)*2	3% Mass Reduction Temperature (°C)	Ion Conductivity [S/cm]	Hot Water Resistance *3
34	66	1.33	1.29	478	0.015	no change
66	34	1.42	1.42	485	0.002	no change

*1: inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid

*2: inherent viscosity after immersion/storage in hot water

*3: visual evaluation after immersion in hot water

40 <Example 3>

[0228] A polymer was prepared by polymerization similarly to Example 1 except that 3,5-dicarboxybenzenesulfonic monosodium (abbreviation: SIA, purity: 98%) was employed in place of STA, for preparing a membrane and performing various measurements and various evaluations.

[0229] Fig. 3 shows the IR spectrum of the obtained polymer measured when adjusting the charging ratio to TPA/SIA = 66/34. It is understood from the result of the IR spectrum shown in Fig. 3 that this is polybenzimidazole containing sulfonic acid groups according to the present invention.

[0230] As a result of the various measurements, ion conductivity kept stable performance over a long period in every sample, and the shape of the membrane was also excellently maintained. Also, when a thin membrane of about 10 μm in thickness was prepared, the membrane was not broken in the aforementioned various evaluations. Table 3 shows results of the various measurements.

Table 3

		Polymer Performance			Membrane Performance	
Polymer Composition (molar ratio)		Inherent Viscosity *1 (dl/g)	Durability (dl/g)*2	3 % Mass Reduction Temperature (°C)	Ion Conductivity [S/cm]	Hot Water Resistance *3
TPA	SIA					
0	100	2.11	2.09	466	0.012	no change
34	66	1.09	1.07	417	0.0046	no change
66	34	1.46	1.41	432	0.0024	no change

*1: inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid

*2: inherent viscosity after immersion/storage in hot water

*3: visual evaluation after immersion in hot water

<Example 4>

[0231] A polymer was prepared by polymerization similarly to Example 3 except that tin (II) chloride 1 mol % with respect to TAS, was added in the polymerization, for preparing a membrane and performing various measurements.

[0232] As a result of the various measurements, ion conductivity kept stable performance over a long period in every sample, and the shape of the membrane was also excellently maintained. Also, when a thin membrane of about 10 µm in thickness was prepared, the membrane was not broken in the aforementioned various evaluations. Table 4 shows results of the various measurements..

Table 4

		Polymer Performance			Membrane Performance	
Polymer Composition (molar ratio)		Inherent Viscosity *1 (dl/g)	Durability (dl/g)*2	3 % Mass Reduction Temperature (°C)	Ion Conductivity [S/cm]	Hot Water Resistance *3
TPA	SIA					
34	66	1.22	1.23	422	0.0041	no change
66	34	1.48	1.46	429	0.0031	no change

*1: inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid

*2: inherent viscosity after immersion/storage in hot water

*3: visual evaluation after immersion in hot water

<Comparative Example 1>

[0233] A polymer was prepared by polymerization similarly to Example 1 except that polymerization was performed with 0.895 g (corresponding to 5.39×10^{-3} mol) of TPA in place of STA, for preparing a membrane and performing various measurements.

[0234] As a result of the various measurements, a polymer having inherent viscosity of 2.11 dl/g in sulfuric acid was obtained. No change of the shape was recognized when the obtained membrane was immersed in boiling water for 1 hour, while inherent viscosity after immersing the membrane in water of 100°C for 3 days was 2.06 and no change from that before the treatment was recognized. While ion conductivity was measured under conditions of 80°C and 95 % RH, it was substantially impossible to capture the ion conductivity. Also, when a thin membrane of about 10 µm in thickness was prepared, the membrane was not broken in the aforementioned various evaluation tests. Table 5 shows results of the various measurements.

Table 5

		Polymer Performance			Membrane Performance	
Polymer Composition (molar ratio)		Inherent Viscosity *1 (dl/g)	Durability (dl/g)*2	3% Mass Reduction Temperature (°C)	Ion Conductivity [S/cm]	Hot Water Resistance *3
TAS	TPA					
50	50	2.11	2.06	548	below measurement limit	no change

*1: inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid

*2: inherent viscosity after immersion/storage in hot water

*3: visual evaluation after immersion in hot water

<Example 5>

20 [0235] A polymer was prepared by polymerization similarly to Example 1 except that 1.05 g (3.773×10^{-3} mol) of TAS and 0.598 g (3.557×10^{-3} mol) of TPA were polymerized, thereafter the polymerized liquid was temporarily cooled, and 0.45 g (1.616×10^{-3} mol) of TAS and 0.491 g (1.832×10^{-3} mol) of STA were further added for performing polymerization again and synthesizing a block copolymer satisfying the ratio TPA/STA = 66/34, for preparing a membrane and performing various measurements.

25 [0236] Inherent viscosity of the obtained polymer in concentrated sulfuric acid was 0.86 dl/g and it was possible to prepare the membrane by a method similar to that in Example 1, while ion conductivity under conditions of 80°C and 95 % RH was 0.0003 S/cm, i.e., smaller by one order as compared with the polymer of Example 2 having the same copolymerization ratio. Also when a thin membrane of about 10 µm in thickness was prepared, the membrane was not broken in the aforementioned various evaluations. Table 6 shows results of the various measurements.

Table 6

		Polymer Performance			Membrane Performance	
Polymer Composition (molar ratio)		Inherent Viscosity *1 (dl/g)	Durability (dl/g)*2	3 % Mass Reduction Temperature (°C)	Ion Conductivity [S/cm]	Hot Water Resistance *3
TPA	STA					
66	34	0.86	0.84	461	0.0003	no change

*1: inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid

*2: inherent viscosity after immersion/storage in hot water

*3: visual evaluation after immersion in hot water

<Example 6>

45 [0237] Various types of polymers were synthesized by polymerization similarly to Example 1 except that 3,3'-dihydroxybenzidine (abbreviation: HAB) was employed in place of TAS and an aromatic dicarboxylic acid component was prepared from STA or SIA. Fig. 4 shows the IR spectrum of the polymer at TPA/SIA = 34/66. It is understood from the result of the IR spectrum shown in Fig. 4 that this is a polybenzoxazole containing sulfonic acid groups according to the present invention.

50 [0238] Then, 1.8 g of methanesulfonic acid was mixed with 0.12 g of the synthesized polymer, and stirred with a magnetic stirrer for several hours to obtain a solution, and further stirred for several hours with addition of 3 g of a 1 % (w/w) methanesulfonic acid dope of poly{[benzo[1,2-d:5,4-d']bisoxazole-2,6-diyl]-1,4-phenylene} (intrinsic viscosity: 24 dl/g) for preparing a homogeneous solution.

55 [0239] The solution obtained was cast onto a glass plate on a hot plate with a thickness of about 225 µm and left at the room-temperature for 1 hour, and the glass plate was thereafter immersed in water. Thereafter the water immersion was continued for several days while the water was exchanged by fresh water several times. After the immersion, the

film was taken out and air-dried with fixing the periphery of film to avoid shrinkage. Finally, the film was dried by a vacuum oven at 80°C overnight, thereby preparing a membrane employed for ion conductivity measurement.

[0240] As a result of various measurements of the obtained polymers and the membranes, ion conductivity kept stable performance over a long period, and the shapes of the membranes were also excellently maintained. Also even if a thin membrane of about 10 µm in thickness was prepared, the membrane was not broken in the aforementioned evaluation tests. Table 7 shows results of the various measurements.

Table 7

			Polymer Performance		Membrane Performance
Polymer Composition (molar ratio)			Inherent Viscosity *1 (dl/g)	3 % Mass Reduction Temperature (°C)	Ion Conductivity [S/cm]
TPA	SIA	STA			
0	100	0	0.60	404	0.10
34	66	0	0.82	401	0.048
66	34	0	0.98	424	0.013
0	0	100	0.88	393	0.12
34	0	66	0.51	398	0.071
66	0	34	0.56	409	0.028

*1: inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid

<Example 7>

[0241] 9.063 g (4.254×10^{-2} mol) of 4,6-diaminoresorcinol dihydrochloride (abbreviation: DAR), 11.408 g (4.254×10^{-2} mol) of 2,5-dicarboxybenzenesulfonic acid monosodium salt (abbreviation: STA), 43.86 g (corresponding to 0.2596 mol as phosphorus pentoxide) of polyphosphoric acid (phosphorus pentoxide content: 84 mass %) and 14.49 g (0.01021 mol) of phosphorus pentoxide were weighed in a 200 ml glass separable flask and heated in an oil bath while stirring the same under a nitrogen flow at 70°C for 0.5 hours, at 120°C for 5 hours, at 135°C for 19 hours, at 165°C for 18 hours and then at 190°C for 7 hours. A black-green stringy dope was obtained. The obtained dope was poured into ion exchanged water and rinsed until pH test paper was neutralized. The polymer obtained was vacuum-dried at 80°C overnight.

[0242] Fig. 5 shows the IR spectrum of the obtained polymer. It is understood from the IR spectrum shown in Fig. 5 that this is polybenzoxazole containing sulfonic acid groups according to the present invention.

[0243] Then, 0.165 g of the obtained polymer was stirred and dissolved in 7 ml of dimethylsulfoxide at the room temperature overnight. Then, the obtained solution was cast onto a glass plate with a thickness of about 350 µm, and vacuum-dried at 40°C overnight and then at 80°C for two days. Thereafter the glass plate was immersed in water to separate a membrane, and vacuum-dried overnight at 80°C to give a membrane employed for ion conductivity measurement.

[0244] As a result of performing various measurements on the obtained membrane, the polymer exhibited inherent viscosity of 1.72 dl/g in a methanesulfonic acid solution. The ionic group content of the polymer was 3.2 meq/g. No insoluble part was recognized on a glass filter with the solubility test in dimethylsulfoxide. Weight reduction by water immersion was 2.3 mass %.

[0245] As a result of performing various measurements on the obtained membrane, the obtained membrane was transparent, had a uniform thickness and was also strong. The membrane exhibited ion conductivity of 0.75 S/cm under conditions of 80°C and 95 % RH, and the ion conductivity kept stable performance over a long period while the shape of the membrane was also excellently maintained. Also when a thin membrane of about 10 µm in thickness was prepared, the membrane was not broken in the aforementioned various evaluation tests. Table 8 shows results of the various measurements.

Table 8

		Polymer Performance				Membrane Performance
Polymer Composition (molar ratio)		Inherent Viscosity *1 (dl/g)	Ionic Group Content meq/g	Mass Reduction by Water Immersion (mass %)	Solubility in Dimethylsulfoxide	Ion Conductivity [S/cm]
DAR	STA					
50	50	1.72	3.2	2.3	over 1%	0.75

*1: inherent viscosity measured in methanesulfonic acid solution

<Example 8>

[0246] Polymerization was performed similarly to Example 1 except that 10.267 (3.828×10^{-2} mol) of STA and 0.707 g (4.254×10^{-2} mol) of terephthalic acid (abbreviation: TPA) were employed in place of 11.408 g (4.254×10^{-2} mol) of STA, for obtaining a deep-green stringy dope. Further, a polymer and a membrane employed for measuring ion conductivity were prepared from the obtained dope similarly to Example 7.

[0247] Measurements and evaluations of the polymer obtained gave the results as follows. Inherent viscosity of the obtained polymer in a methanesulfonic acid solution was 1.77 dl/g. The ionic group content of the polymer was 3.1 meq/g. No insoluble matter was recognized on a glass filter with the solubility test of the obtained polymer in dimethylsulfoxide. Mass reduction of the obtained polymer by water immersion was 2.3 %.

[0248] Various measurements and evaluations of the obtained membrane gave the results as follows. The membrane exhibited ion conductivity of 0.72 S/cm under conditions of 80°C and 95 % RH, and the measured ion conductivity kept stable performance over a long period while the shape of the membrane was also excellently maintained. Also when a thin membrane of about 10 μm in thickness was prepared, the membrane was not broken in the aforementioned various evaluation tests. Table 9 shows results of the various measurement tests and the evaluation tests.

Table 9

		Polymer Performance				Membrane Performance
Polymer Composition (molar ratio)		Inherent Viscosity *1 (dl/g)	Ionic Group Content meq/g	Mass Reduction by Water Immersion (mass %)	Solubility in Dimethylsulfoxide	Ion Conductivity [S/cm]
STA	TPA					
90	10	1.77	3.1	2.3	over 1%	0.72

*1: inherent viscosity measured in methanesulfonic acid solution

<Example 9>

[0249] Polymerization was performed similarly to Example 7 except that 7.605 g (2.836×10^{-2} mol) of STA and 2.356 g (1.418×10^{-2} mol) of terephthalic acid (abbreviation: TPA) were employed in place of 11.408 g (4.254×10^{-2} mol) of STA, for obtaining a deep-green stringy dope. Small portion of the obtained dope was poured into ion exchange water, and repeatedly rinsed until pH test paper was neutralized. The polymer obtained was vacuum-dried at 80°C overnight.

[0250] 2.00 g of a 1 mass % polyphosphoric acid solution (phosphorus pentoxide content: 84 %) of poly{[benzo[1,2-d:5,4-d']bisoxazole-2,6-diyl]-1,4-phenylene} having intrinsic viscosity of 20 dl/g at 25°C in a methanesulfonic acid solution was added to the remaining part of the aforementioned dope, and the mixture was further stirred under the room temperature for obtaining a homogeneous solution. Then, the obtained solution was cast onto a glass plate with a thickness of about 300 μm and kept for 10 minutes, and the glass plate was thereafter immersed in water. Thereafter water immersion was continued for several days while exchanging the water with fresh one several times. After the

immersion, a membrane was taken out and air-dried while fixing the periphery of film to avoid shrinkage. Finally, the membrane was dried with a vacuum oven at 80°C overnight, and a membrane employed for ion conductivity measurement was obtained.

[0251] Measurements and evaluations for the obtained polymer gave the results as follows. Inherent viscosity in a methanesulfonic acid solution measured by dissolving 0.08 g of the obtained polymer in 2.0 ml of methanesulfonic acid under the room temperature was 1.95 dl/g.

[0252] Measurements and evaluations for the obtained membrane gave the results as follows. The obtained membrane exhibited ion conductivity of 0.37 S/cm under conditions of 80°C and 95 % RH and the measured ion conductivity kept stable performance over a long period, while the shape of the membrane was also excellently maintained. Also when a thin membrane of about 10 µm in thickness was prepared, the membrane was not broken in the aforementioned various evaluation tests. Table 10 shows results of the measurements.

Table 10

		Polymer Performance			Membrane Performance
Polymer Composition (molar ratio)		Inherent Viscosity *1 (dl/g)	Ionic Group Content meq/g	Mass Reduction by Water immersion (mass %)	Ion Conductivity [S/cm]
STA	TPA				
67	33	1.95	1.8	0.6	0.37

*1: inherent viscosity measured in methanesulfonic acid solution

<Example 10>

[0253] Polymerization was carried out similarly to Example 7 except that 4.734 g (2.850×10^{-2} mol) of TPA and 3.765 g (1.404×10^{-2} mol) of STA were employed in place of 11.408 g (4.254×10^{-2} mol) of STA, for obtaining a deep-green stringy dope. Small portion of the obtained dope was introduced into ion exchange water, and repeatedly rinsed until pH test paper was neutralized. The obtained polymer was vacuum-dried at 80°C overnight.

[0254] 0.230 g of the obtained polymer was stirred and dissolved in 5 ml of methanesulfonic acid under the room temperature overnight. Then, the obtained solution was cast onto a glass plate with a thickness of about 300 µm and kept for 10 minutes, and the glass plate was thereafter immersed in water. Thereafter water immersion was continued for several days while exchanging the water with fresh one several times. After the immersion, a membrane was taken out and air-dried while fixing the periphery of film to avoid shrinkage. Finally, the membrane was dried with a vacuum oven at 80°C overnight, and a membrane employed for ion conductivity measurement was obtained.

[0255] Measurements and evaluations for the obtained polymer gave the results as follows. Inherent viscosity of the polymer in a methanesulfonic acid solution was 6.48 dl/g.

[0256] Measurements and evaluations for the obtained membrane gave the results as follows. The membrane exhibited ion conductivity of 0.11 S/cm under conditions of 80°C and 95 % RH and the measured ion conductivity kept stable performance over a long period, while the shape of the membrane was also excellently maintained. Also when a thin membrane of about 10 µm in thickness was prepared, the membrane was not broken in the aforementioned various evaluation tests. Table 11 shows results of the various measurement tests and the evaluation tests.

Table 11

		Polymer Performance			Membrane Performance
Polymer Composition (molar ratio)		Inherent Viscosity *1 (dl/g)	Ionic Group Content meq/g	Mass Reduction by Water Immersion (mass %)	Ion Conductivity [S/cm]
STA	TPA				
33	67	6.48	1.2	0.1	0.11

*1: inherent viscosity measured in methanesulfonic acid solution

<Example 11>

[0257] First, 1.830 g (6.575×10^{-3} mol) of 3,3'-4,4'-tetraminodiphenylsulfone (abbreviation: TAS), 1.618 g (6.575×10^{-3} mol) of 3,5-dicarboxyphenylphosphonic acid (abbreviation: DCP, purity: 98 %), 20.48 g of polyphosphoric acid (phosphorus pentoxide content: 75 mass %) and 16.41 g of phosphorus pentoxide were weighed and sampled into a polymerization vessel.

[0258] Then, nitrogen was fed into the polymerization vessel and the materials were slowly stirred on an oil bath and heated to 110°C. Then, the reaction mixture was held at 110°C for 1 hour, thereafter heated to 150°C and polymerized for 1 hour, and heated to 200°C and polymerized for 5 hours. After completion of the polymerization, the system was allowed to cool, and the polymer was taken out with addition of water and repeatedly rinsed in a blender until pH test paper was neutralized. The obtained polymer was vacuum-dried at 80°C overnight.

[0259] Fig. 6 shows the IR spectrum of the obtained polymer. It is understood from the IR spectrum shown in Fig. 6 that this is polybenzimidazole containing phosphonic acid groups according to the present invention.

[0260] 300 mg of the obtained polymer and 2.5 ml of methanesulfonic acid were mixed under the room temperature and stirred for obtaining a homogeneous solution. The obtained solution was cast onto a glass plate on a hot plate with a thickness of about 200 µm and kept at the room temperature for 1 hour, and the glass plate was thereafter immersed in water. Thereafter water immersion was continued for several days while exchanging the water with fresh one several times. After the immersion, the film was taken out and air-dried while fixing the periphery of film to avoid shrinkage. Finally, the film was dried with a vacuum oven at 80°C overnight, and a membrane employed for ion conductivity measurement was obtained.

[0261] Measurements and evaluations for the obtained membrane gave the results as follows. Inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid was 1.21 dl/g, and a 3 % mass reduction temperature by TGA measurement was 440°C.

[0262] Measurements and evaluations for the obtained membrane gave the results as follows. The membrane exhibited ion conductivity of 0.031 S/cm under conditions of 80°C and 95 % RH and the measured ion conductivity kept stable performance over a long period, while the shape of the membrane was also excellently maintained. Also when a thin membrane of about 10 µm in thickness was prepared, the membrane was not broken in the aforementioned various evaluation tests. Table 12 shows results of the various measurements.

Table 12

Polymer Composition (molar ratio)		Polymer Performance			Membrane Performance	
TAS	DCP	Inherent Viscosity *1 (dl/g)	Durability (dl/g)*2	3 % Mass Reduction Temperature (°C)	Ion Conductivity [S/cm]	Hot Water Resistance *3
50	50	1.21	1.19	440	0.031	no change

*1: inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid

*2: inherent viscosity after immersion/storage in hot water

*3: visual evaluation after immersion in hot water

<Example 12>

[0263] Polymerization was performed similarly to Example 10 except that DCP and terephthalic acid (abbreviation: TPA) were employed in place of STA while varying the mixing ratio for attaining 6.575×10^{-3} mol in total.

[0264] Then, 400 mg of the obtained polymer and 4 ml of NMP were mixed, stirred and heated to 170°C on an oil bath to be dissolved. Then, the mixture was cast onto a glass plate on a hot plate with a thickness of about 200 µm, and NMP was evaporated. A membrane was separated from the glass plate, vacuum-dried at 800°C overnight and thereafter immersed in acetone to remove the solvent.

[0265] In the various measurements and evaluations for the obtained polymers and the membranes, ion conductivity of the obtained membranes kept stable performance over a long period, and the shapes of the membranes were also excellently maintained. Also even if a thin membrane of about 10 µm in thickness was prepared, the membrane was not broken in the aforementioned various evaluation tests. Table 13 shows results of the various measurements and evaluations.

Table 13

5		Polymer Performance			Membrane Performance	
10		Inherent Viscosity *1 (dL/g)	Durability (dL/g)*2	3 % Mass Reduction Temperature (°C)	Ion Conductivity [S/cm]	Hot Water Hot *3
TPA	DCP					
17	83	1.21	1.20	431	0.018	no change
34	66	1.05	1.01	433	0.012	no change
66	34	1.03	1.01	418	0.0024	no change

*1: inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid

*2: inherent viscosity after immersion/storage in hot water

*3: visual evaluation after immersion in hot water

<Example 13>

[0266] Polymerization was carried out similarly to Example 1 with 1.830 g (4.997×10^{-3} mol) of 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane (abbreviation: 6FAO) and 1.339 g (4.996×10^{-3} mol) of STA for preparing a membrane and performing measurements and evaluations.

[0267] The obtained polymer showed inherent viscosity of the obtained polymer in concentrated sulfuric acid was 0.88, and the 3 % mass reduction temperature was 359°C in TGA measurement.

[0268] Measurements and evaluations for the obtained polymer and the membrane gave the results as follows. Ion conductivity of the obtained membrane kept stable performance over a long period, and the shape of the membrane was also excellently maintained. Also when a thin membrane of about 10 µm in thickness was prepared, the membrane was not broken in the aforementioned various evaluation tests. Table 14 shows results of the measurements.

Table 14

35		Polymer Performance		Membrane Performance
35		Inherent Viscosity *1 (dL/g)	3 % Mass Reduction Temperature (°C)	Ion Conductivity [S/cm]
6FAO	STA			
50	50	0.88	359	0.07

*1: inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid

*2: inherent viscosity after immersion/storage in hot water

*3: visual evaluation after immersion in hot water

<Example 14>

[0269] 0.2 g of a sulfonated polybenzoxazole compound, i.e., the polymer obtained in Example 6, was dissolved in 20 ml of dimethylsulfoxide under the room temperature, and the mixture was poured into a glass dish of 9 cm in diameter and vacuum-dried. After the drying, the mixture was immersed in water, and a membrane was separated and dried for obtaining a solid polymer electrolyte membrane having a thickness of 16 µm.

[0270] Then, 0.72 g of carbon black (particle diameter: 20 to 30 nm) having a platinum carrying quantity of 20 % (w/w) and 1 g of Nafion (registered trademark) solution (by Du Pont: "20 % of a Nafion (registered trademark) solution") were mixed and dispersed uniformly in 5 g of glycerin, thereby the paste was prepared.

[0271] The obtained paste was sprayed on one surface of the solid polymer electrolyte membrane and vacuum-dried. The paste was similarly applied to the other surface of the solid polymer electrolyte membrane and vacuum-dried.

[0272] The platinum carrying quantity of the membrane/electrode assembly obtained was 0.5 mg/cm^2 . Conductivity of this membrane/electrode assembly was $8.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$.

<Example 15>

[0273] 0.2 g of the sulfonated polybenzoxazole obtained in Example 6, was dissolved in 20 ml of dimethylsulfoxide at a room temperature. Then, 0.72 g of carbon black (particle diameter: 20 to 30 nm) having a platinum carrying quantity of 20 % (w/w) was mixed and dispersed uniformly, thereby the paste was prepared.

[0274] The obtained paste was applied by screen printing to one surface of a solid polymer electrolyte membrane prepared similarly to that in Example 13, and vacuum-dried. The paste was similarly applied also to the other surface of the solid polymer electrolyte membrane and vacuum dried.

[0275] The platinum carrying quantity of the membrane/electrode assembly obtained was 0.5 mg/cm². Conductivity of this membrane/electrode assembly was 1.3×10^{-3} S/cm.

<Example 16>

[0276] First, 4,4'-biphenyldicarboxylic acid was stirred with 30 % fuming sulfuric acid at 120°C, thereby synthesizing 2,2'-disulfo-4,4'-biphenyldicarboxylic acid (abbreviation: DSBC). Then, the reactive solution was treated with sodium hydroxide, for purifying DSBC having sulfonic acid groups in the form of sodium salts.

[0277] Then, a polymer was prepared by polymerization similarly to Example 1 except that 2.405 g (5.389×10^{-3} mol) of DSBC purified as described above was employed in place of STA, for preparing a membrane and performing measurements.

[0278] As a result of the various measurements, ion conductivity kept stable performance over a long period in every sample, and the form of the membrane was also excellently maintained. Also when a thin membrane of about 10 µm in thickness was prepared, the membrane was not broken in the aforementioned various evaluation tests. Table 15 shows results of measurements.

Table 15

Polymer Composition (molar ratio)		Polymer Performance			Membrane Performance	
TAS	DSBC	Inherent Viscosity *1 (dl/g)	Durability (dl/g)*2	3 % Mass Reduction Temperature (°C)	Ion Conductivity [S/cm]	Hot Water Resistance *3
50	50	0.87	0.85	395	0.022	no change

*1: inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid

*2: inherent viscosity after immersion/storage in hot water

*3: visual evaluation after immersion in hot water

[0279] Embodiments and Examples disclosed this time must be considered as illustrative in all points and not restrictive. The scope of the present invention is shown not by the above description but by the scope of claim for patent, and it is intended that all modifications within the meaning and range equivalent to the scope of claim for patent are included.

Industrial Availability

[0280] The inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group, which is a compound prepared by introducing sulfonic acid group and/or phosphonic acid group into a polybenzazole compound having excellent properties in view of processability, solvent resistance, durability, heat resistance and mechanical properties, is excellent not only in processability, solvent resistance, durability, heat resistance and mechanical properties but also in ion conductivity. Therefore, the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group is preferably usable as a polymeric material for a solid polymer electrolyte membrane.

[0281] Further, the resin composition containing the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group, also excellent not only in processability, solvent resistance, durability, heat resistance and mechanical properties but also in ion conductivity, is preferably usable as a polymeric material for a solid polymer electrolyte membrane used in fuel cells or the like.

[0282] In addition, the resin molding containing the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group, also excellent not only in processability, solvent resistance, durability, heat resistance and mechanical properties but also in ion conductivity, is preferably usable as a polymeric material for a solid polymer

electrolyte membrane used in fuel cells or the like.

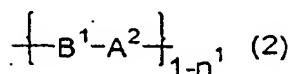
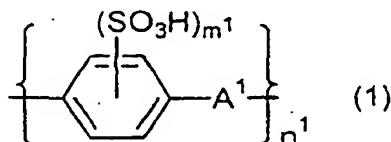
[0283] Further, the solid polymer electrolyte membrane containing the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group, also excellent not only in processability, solvent resistance, durability, heat resistance and mechanical properties but also in ion conductivity, is preferably usable as a primary member of a fuel cell or the like.

[0284] The inventive membrane/electrode assembly is a composite including a solid polymer electrolyte membrane and electrode catalytic layers bonded to both surfaces of this solid polymer electrolyte membrane as components, and the solid polymer electrolyte membrane and/or the electrode catalytic layers contain the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group as the component, whereby the composite is excellent not only in processability, solvent resistance, durability, heat resistance and mechanical properties but also in ion conductivity and is preferably usable as a primary member of a fuel cell or the like.

[0285] In addition, a membrane/electrolyte assembly including a solid polymer electrolyte membrane and electrode catalytic layers bonded to both surfaces of this solid polymer electrolyte membrane as the membrane/electrode assembly containing the inventive polybenzazole compound having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group as the component can be obtained also by the inventive method of preparing a membrane/electrode assembly, and this membrane/electrode assembly, excellent not only in processability, solvent resistance, durability, heat resistance and mechanical properties but also in ion conductivity, is preferably usable as a primary member of a fuel cell or the like.

20 Claims

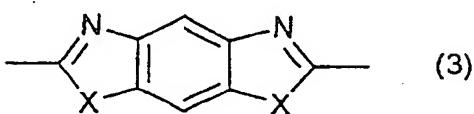
1. A polybenzazole compound including an aromatic dicarboxylic acid bond unit having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group and satisfying either a condition that inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid is in the range of 0.25 to 10 dl/g or a condition that inherent viscosity measured in a methanesulfonic acid solution is in the range of 0.1 to 50 dl/g.
2. The polybenzazole compound according to claim 1, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group with a benzazole bond unit bonded by random polymerization and/or alternating polymerization and satisfying either the condition that inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid is in the range of 0.25 to 10 dl/g or the condition that inherent viscosity measured in a methanesulfonic acid solution is in the range of 0.1 to 50 dl/g.
3. The polybenzazole compound according to claim 1, wherein conductivity obtained by measuring complex impedance when applying a voltage of 10,000 Hz in frequency under conditions of 80°C and 95 % RH is in the range of 0.01 to 1.0 S/cm.
4. The polybenzazole compound according to claim 3, including a benzoxazole bond unit and/or a benzthiazole bond unit and including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having at least one sulfonic acid group in molecules, wherein the inherent viscosity measured in a methanesulfonic acid solution is in the range of 0.1 to 50 dl/g and the conductivity obtained by measuring complex impedance when applying the voltage of 10,000 Hz in frequency under conditions of 80°C and 95 % RH is in the range of 0.3 to 1.0 S/cm.
5. The polybenzazole compound according to claim 4, including bond units expressed in the following formulas (1) and (2) in a molar ratio $n^1:(1 - n^1)$ as components, said molar ratio satisfying an expression $0.5 \leq n^1 \leq 1.0$:



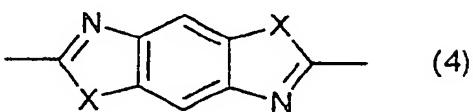
(m^1 represents an integer of 1 to 4, B^1 represents a bivalent aromatic bond unit and each of A^1 and A^2 represents

a bivalent bond unit expressed in either one of the following formulas (3) and (4) in each of the formulas (1) and (2). A¹ and A² may be identical to or different from each other).

5



10

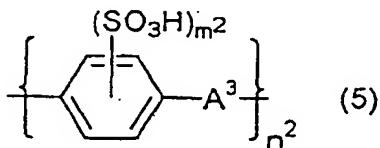


15

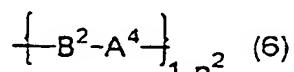
(X represents either S atom or O atom in each of the formulas (3) and (4)).

20

6. The polybenzazole compound according to claim 1, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group, wherein conductivity obtained by measuring complex impedance when applying a voltage of 10,000 Hz in frequency under conditions of 80°C and 95 % RH is in the range of 0.001 to 1.0 S/cm.
- 25 7. The polybenzazole compound according to claim 1, including a benzoxazole bond unit and the aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group, wherein conductivity obtained by measuring complex impedance when applying a voltage of 10,000 Hz in frequency under conditions of 80°C and 95 % RH is in the range of 0.01 to 1.0 S/cm.
- 30 8. The polybenzazole compound according to claim 1, including a benzimidazole bond unit, wherein solubility in N-methylpyrrolidone under a condition of 170°C is at least 5 % (w/w) and the inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid is in the range of 0.25 to 10 dl/g.
- 35 9. The polybenzazole compound according to claim 1, including a benzoxazole bond unit and including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having at least one sulfonic acid group in molecules, wherein the inherent viscosity measured in a methanesulfonic acid solution is in the range of 0.1 to 50 dl/g and solubility in dimethylsulfoxide under a condition of 40°C is at least 1 % (w/w).
- 40 10. The polybenzazole compound according to claim 9, including bond units expressed in the following formulas (5) and (6) in a molar ratio n²:(1 - n²) as components, wherein said molar ratio satisfies an expression 0.85 ≤ n² ≤ 1.0 and sulfonic acid groups in the form of alkaline metal salts are in the range of 0 to 15 mol % among all sulfonic acid groups:



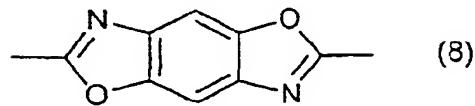
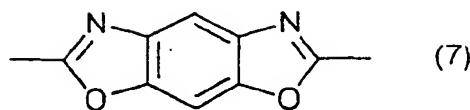
45



50

(m² represents an integer of 1 to 4, B² represents a bivalent aromatic bond unit and each of A³ and A⁴ represents a bivalent bond unit expressed in either one of the following formulas (7) and (8) in each of the formulas (5) and (6). A³ and A⁴ may be identical to or different from each other).

55



15

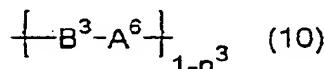
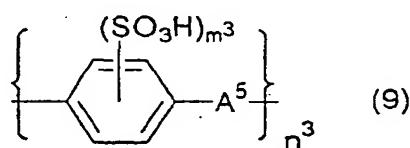
11. The polybenzazole compound according to claim 8, wherein conductivity obtained by measuring complex impedance when applying a voltage of 10,000 Hz in frequency under conditions of 80°C and 95 % RH is in the range of 0.001 to 1.0 S/cm.

20

12. The polybenzazole compound according to claim 4, including a benzoxazole bond unit and the aromatic dicarboxylic acid bond unit having sulfonic acid group, wherein solubility in dimethylsulfoxide under a condition of 40°C is at least 1 % (w/w).

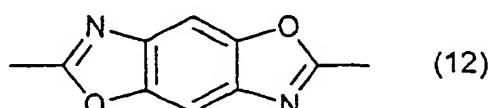
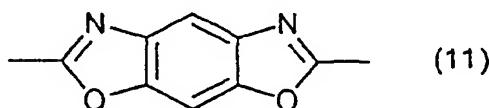
25

13. The polybenzazole compound according to claim 12, including bond units expressed in the following formulas (9) and (10) in a molar ratio $n^3:(1 - n^3)$ as components, wherein said molar ratio satisfies an expression $0.85 \leq n^3 \leq 1.0$ and sulfonic acid groups in the form of alkaline metal salts are in the range of 0 to 10 mol % among all sulfonic acid groups:



40

(m^3 represents an integer of 1 to 4, B^3 represents a bivalent aromatic bond unit and each of A^5 and A^6 represents a bivalent bond unit expressed in either one of the following formulas (11) and (12) in each of the formulas (9) and (10). A^5 and A^6 may be identical to or different from each other).

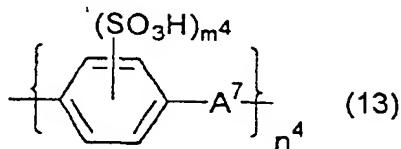


55

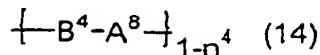
14. The polybenzazole compound according to claim 1, having at least 1.5 meq/g of sulfonic acid groups and/or phosphonic acid groups in molecules, wherein reduction of mass is in the range of 0 to 5 % (w/w) when immersed in water of 25°C for 72 hours.

15. The polybenzazole compound according to claim 14, including bond units expressed in the following formulas (13)

and (14) in a molar ratio $n^4:(1 - n^4)$ as components, said molar ratio satisfying an expression $0.4 \leq n^4 \leq 1.0$:

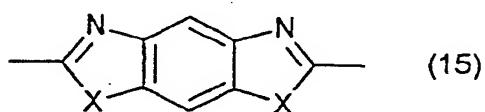


10

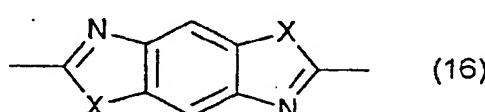


15 (m⁴ represents an integer of 1 to 4, B⁴ represents a bivalent aromatic bond unit and each of A⁷ and A⁸ represents a bivalent bond unit expressed in either one of the following formulas (15) and (16) in each of the formulas (13) and (14). A⁷ and A⁸ may be identical to or different from each other).

20



25



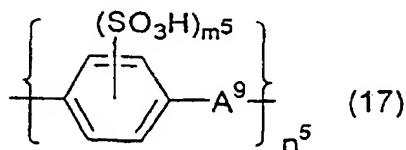
30

(X represents either S atom or O atom in each of the formulas (15) and (16)).

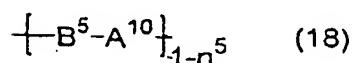
35 16. The polybenzazole compound according to claim 5, having at least 1.5 meq/g of sulfonic acid group in molecules, wherein reduction of mass is in the range of 0 to 5 % (w/w) when immersed in water of 25°C for 72 hours.

17. The polybenzazole compound according to claim 1, having at least 2.5 meq/g of sulfonic acid groups and/or phosphonic acid groups in molecules, wherein reduction of mass is in the range of 0 to 5% (w/w) when immersed in water of 25°C for 72 hours and solubility in dimethylsulfoxide under a condition of 40°C is at least 1 % (w/w).

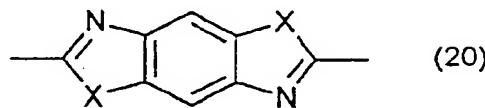
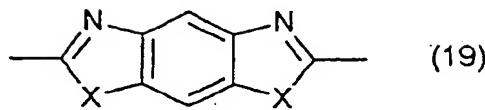
40 18. The polybenzazole compound according to claim 17, including bond units expressed in the following formulas (17) and (18) in a molar ratio $n^5:(1 - n^5)$ as components, said molar ratio satisfying an expression $0.85 \leq n^5 \leq 1.0$:



50



55 (m⁵ represents an integer of 1 to 4, B⁵ represents a bivalent aromatic bond unit and each of A⁹ and A¹⁰ represents a bivalent bond unit expressed in either one of the following formulas (19) and (20) in each of the formulas (17) and (18). A⁹ and A¹⁰ may be identical to or different from each other).



(X represents either S atom or O atom in each of the formulas (19) and (20)).

15 19. The polybenzazole compound according to claim 18, wherein conductivity obtained by measuring complex impedance when applying a voltage of 10,000 Hz in frequency under conditions of 80°C and 95 % RH is in the range of 0.3 to 1.0 S/cm.

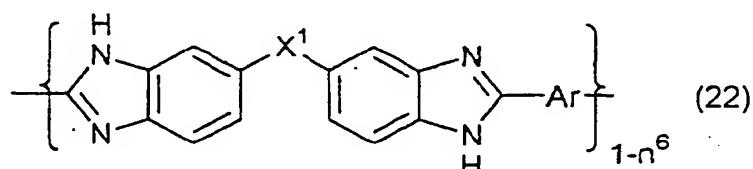
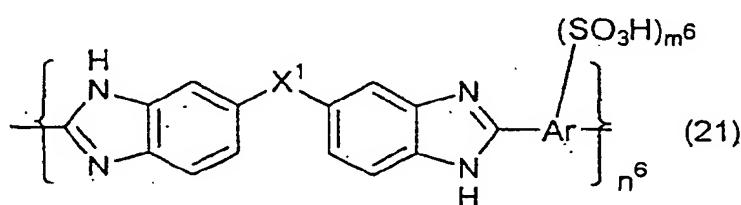
20 20. The polybenzazole compound according to claim 2, wherein a 3 % mass reduction temperature is in the range of 370 to 550°C with reference to mass upon temperature rise to 200°C in thermogravimetric analysis.

25 21. The polybenzazole compound according to claim 1, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having a phosphonic acid group, wherein a 3 % mass reduction temperature is in the range of 400 to 550°C with reference to mass upon temperature rise to 200°C in thermogravimetric analysis.

30 22. The polybenzazole compound according to claim 21, wherein solubility in N-methylpyrrolidone under a condition of 170°C is at least 5 % (w/w).

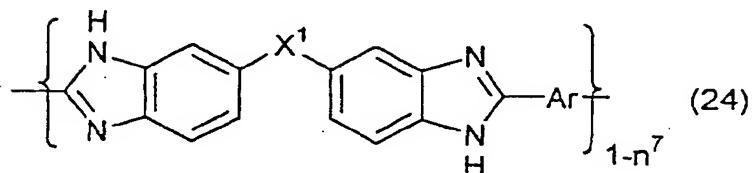
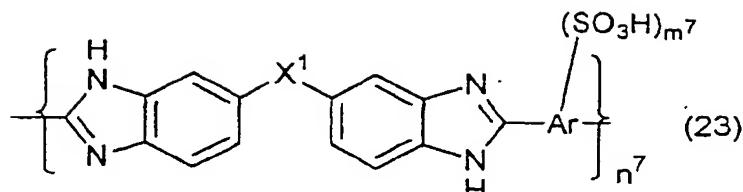
35 23. The polybenzazole compound according to claim 22, wherein conductivity obtained by measuring complex impedance when applying a voltage of 10,000 Hz in frequency under conditions of 80°C and 95 % RH is in the range of 0.001 to 1.0 S/cm.

40 24. The polybenzazole compound according to claim 1, including bond units expressed in the following formulas (21) and (22) in a molar ratio $n^6:(1 - n^6)$ as components, said molar ratio satisfying an expression $0.2 \leq n^6 \leq 1.0$:



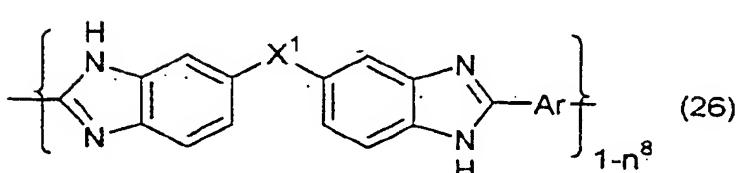
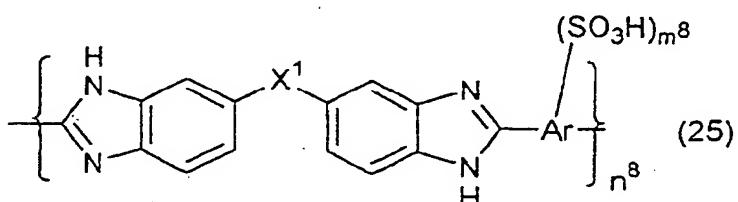
(m^6 represents an integer of 1 to 4, Ar represents an aromatic bond unit, X^1 represents at least one selected from a group consisting of $-O-$, $-SO_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$ and $-OPhO-$ and Ph represents a bivalent aromatic bond unit in each of the formulas (21) and (22)).

55 25. The polybenzazole compound according to claim 3, including bond units expressed in the following formulas (23) and (24) in a molar ratio $n^7:(1 - n^7)$ as components, said molar ratio satisfying an expression $0.2 \leq n^7 \leq 1.0$:



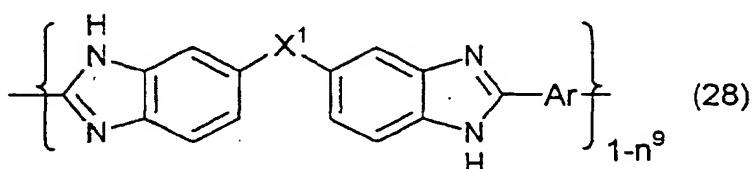
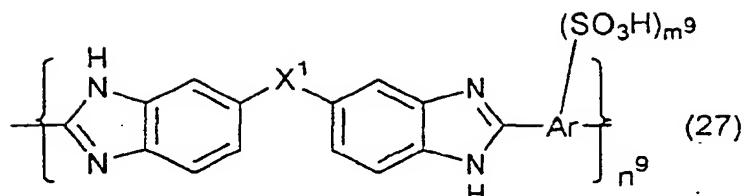
15 (m⁷ represents an integer of 1 to 4, Ar represents an aromatic bond unit, X¹ represents at least one selected from a group consisting of -O-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- and -OPhO- and Ph represents a bivalent aromatic bond unit in each of the formulas (23) and (24)).

20 26. The polybenzazole compound according to claim 8, including bond units expressed in the following formulas (25) and (26) in a molar ratio n⁸:(1 - n⁸) as components, said molar ratio satisfying an expression 0.2 ≤ n⁸ ≤ 1.0:



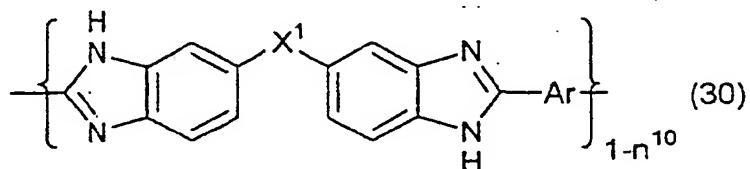
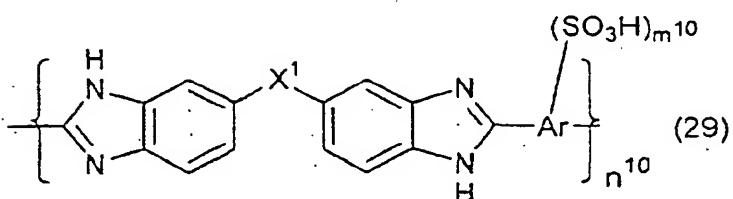
35 (m⁸ represents an integer of 1 to 4, Ar represents an aromatic bond unit, X¹ represents at least one selected from a group consisting of -O-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- and -OPhO- and Ph represents a bivalent aromatic bond unit in each of the formulas (25) and (26)).

40 45 50 27. The polybenzazole compound according to claim 11, including bond units expressed in the following formulas (27) and (28) in a molar ratio n⁹:(1 - n⁹) as components, said molar ratio satisfying an expression 0.2 ≤ n⁹ ≤ 1.0:



15 (m⁹ represents an integer of 1 to 4, Ar represents an aromatic bond unit, X¹ represents at least one selected from a group consisting of -O-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- and -OPhO- and Ph represents a bivalent aromatic bond unit in each of the formulas (27) and (28)).

20 28. The polybenzazole compound according to claim 20, including bond units expressed in the following formulas (29) and (30) in a molar ratio n¹⁰:(1 - n¹⁰) as components, said molar ratio satisfying an expression $0.2 \leq n^{10} \leq 1.0$:



35 (m¹⁰ represents an integer of 1 to 4, Ar represents an aromatic bond unit, X¹ represents at least one selected from a group consisting of -O-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- and -OPhO- and Ph represents a bivalent aromatic bond unit in each of the formulas (29) and (30)).

40 45 29. The polybenzazole compound according to claim 1, including a benzazole bond unit having phosphonic acid group as a component and containing no fluorine atom.

50 30. The polybenzazole compound according to claim 6, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group and containing no fluorine atom.

55 31. The polybenzazole compound according to claim 7, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group and containing no fluorine atom.

32. The polybenzazole compound according to claim 8, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group and containing no fluorine atom.

33. The polybenzazole compound according to claim 11, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having

phosphonic acid group and containing no fluorine atom.

34. The polybenzazole compound according to claim 17, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group and containing no fluorine atom.

5 35. The polybenzazole compound according to claim 21, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group and containing no fluorine atom.

10 36. The polybenzazole compound according to claim 22, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group and containing no fluorine atom.

15 37. The polybenzazole compound according to claim 23, including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having phosphonic acid group and containing no fluorine atom.

20 38. A resin composition containing the polybenzazole compound including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group according to any of claims 1 to 37 and a polybenzazole compound having no ionic group as main components.

25 39. A resin molding containing the polybenzazole compound according to any of claims 1 to 37 as a main component.

40. A solid polymer electrolyte membrane containing the polybenzazole compound according to any of claims 1 to 37 as a main component.

25 41. A solid polymer electrolyte membrane/electrode assembly including a solid polymer electrolyte membrane and electrode catalytic layers jointed to both surfaces of said solid polymer electrolyte membrane as components, wherein said solid polymer electrolyte membrane and/or said electrode catalytic layers contain the polybenzazole compound according to any of claims 1 to 37 as a component.

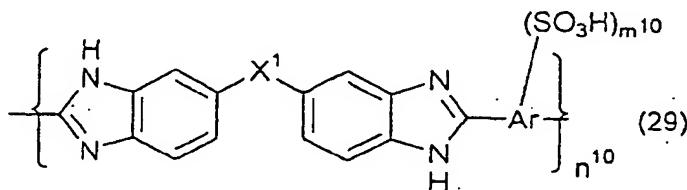
30 42. The solid polymer electrolyte membrane/electrode assembly according to claim 41, wherein the polybenzazole compound forming the solid polymer electrolyte membrane and/or the electrode catalytic layers has at least 2.5 meq/g of sulfonic acid groups and/or phosphonic acid groups in molecules.

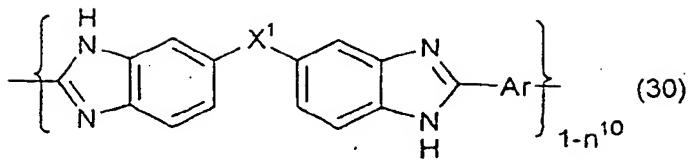
35 43. A method of preparing solid electrolyte membrane/electrode assembly including a step of bonding a solid polyelectrolytic membrane and electrode catalytic layers jointed to both surfaces of said solid polyelectrolytic membrane to each other with a binder, wherein said solid polymer electrolyte membrane and/or said electrode catalytic layers contain the polybenzazole compound according to any of claims 1 to 37 as a component and said binder also contains the polybenzazole compound according to any of claims 1 to 37 as a component.

40 44. The method of preparing a solid electrolyte membrane/electrode assembly according to claim 43, wherein the polybenzazole compound forming the solid polymer electrolyte membrane and/or the electrode catalytic layers has at least 2.5 meq/g of sulfonic acid groups and/or phosphonic acid groups in molecules, and the polybenzazole compound, forming the binder also has at least 2.5 meq/g of sulfonic acid groups and/or phosphonic acid groups in molecules.

45 **Amended claims under Art. 19.1 PCT**

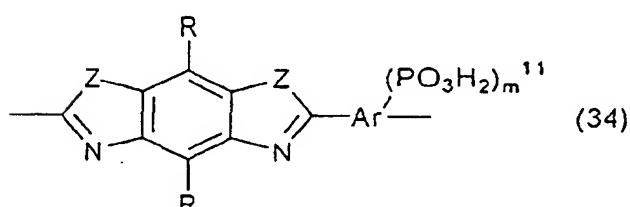
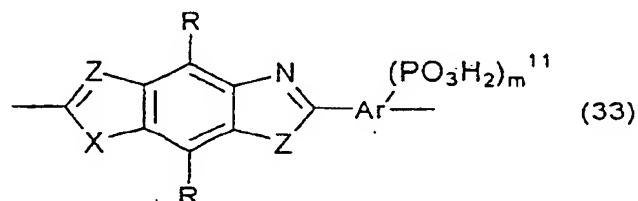
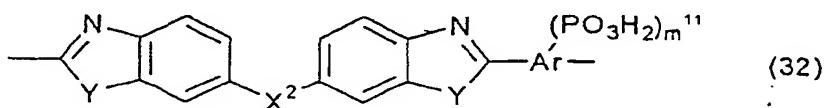
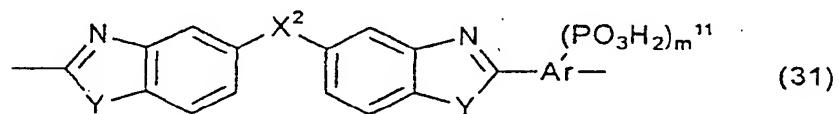
50





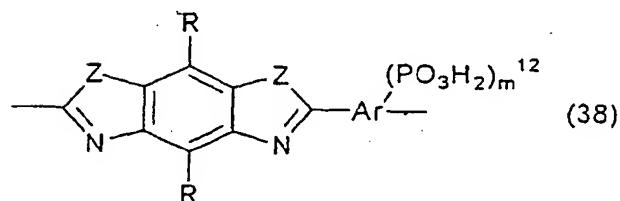
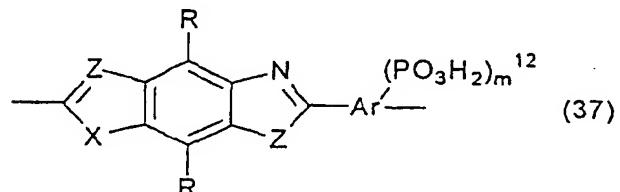
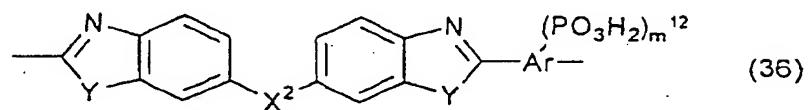
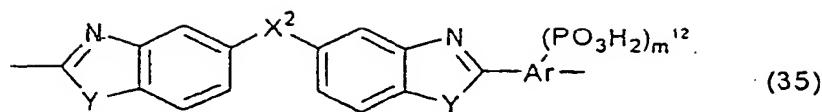
10 (m¹⁰ represents an integer of 1 to 4, Ar represents an aromatic bond unit, X¹ represents at least one selected from a group consisting of -O-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂ and -OPhO- and Ph represents a bivalent aromatic bond unit in each of the formulas (29) and (30)).

15 29. Amended) The polybenzazole compound according to claim 1, containing a bond unit selected from the following formulas (31) to (34):



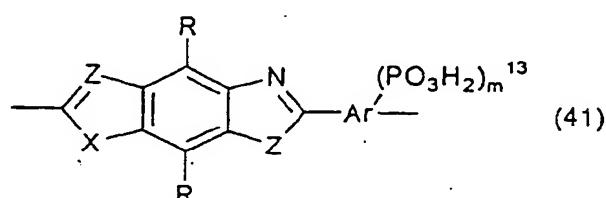
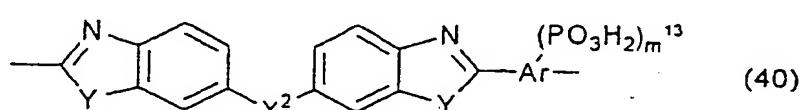
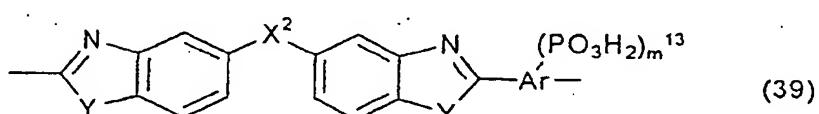
40 50 (m¹¹ represents an integer of 1 to 4, Ar represents an aromatic bond unit, X² represents at least one selected from a group consisting of -O-, -SO₂-, -S-, -CO-, -CH₂- and -OPhO-, Y represents NH groups, S atom or O atom, Z represents S atom or O atom, Ph represents a bivalent aromatic bond unit and R represents H atom or methyl group in each of the formulas (31) to (34)).

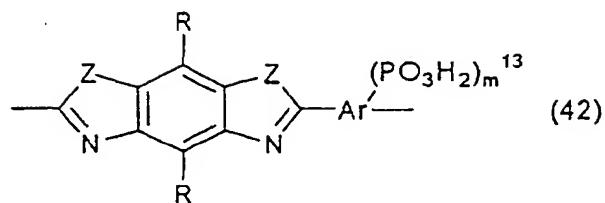
55 30. Amended) The polybenzazole compound according to claim 6, containing a bond unit selected from the following formulas (35) to (38):



(m¹² represents an integer of 1 to 4, Ar represents an aromatic bond unit, X² represents at least one selected from a group consisting of -O-, -SO₂-, -S-, -CO-, -CH₂- and -OPhO-, Y represents NH group, S atom or O atom, Z represents S atom or O atom, Ph represents a bivalent aromatic bond unit and R represents H atom or methyl group in each of the formulas (35) to (38)).

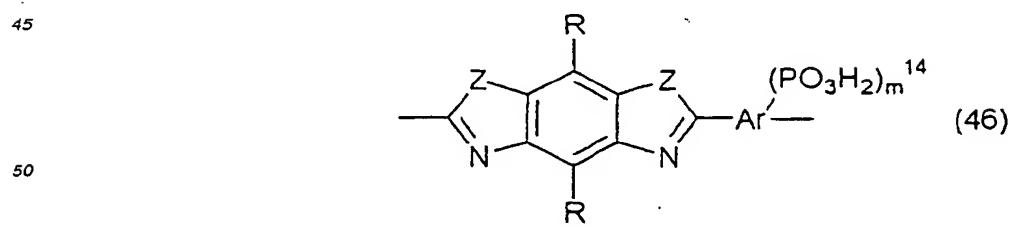
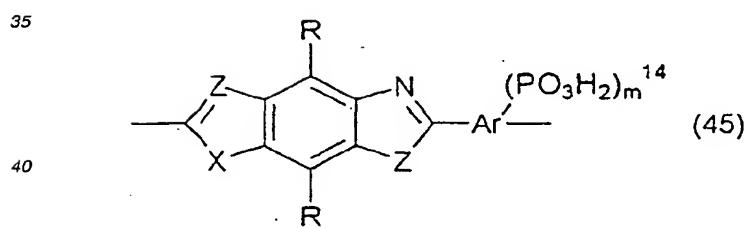
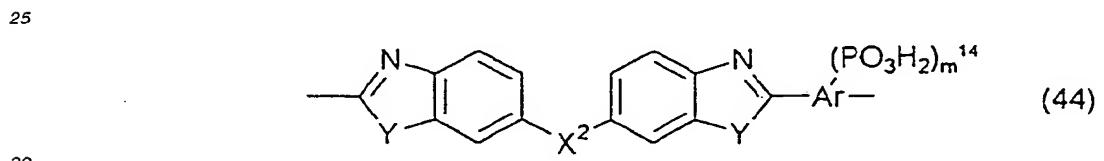
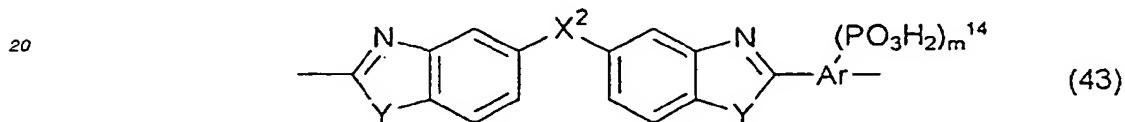
31. Amended) The polybenzazole compound according to claim 7, containing a bond unit selected from the following formulas (39) to (42):





10 (m¹³ represents an integer of 1 to 4, Ar represents an aromatic bond unit, X² represents at least one selected from a group consisting of -O-, -SO₂-, -S-, -CO-, -CH₂- and -OPhO-, Y represents NH group, S atom or O atom, Z represents S atom or O atom, Ph represents a bivalent aromatic bond unit and R represents H atom or methyl group in each of the formulas (39) to (42)).

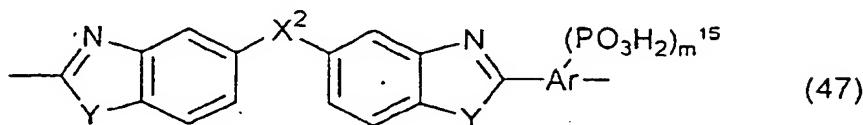
15 32. Amended) The polybenzazole compound according to claim 8, containing a bond unit selected from the following formulas (43) to (46):



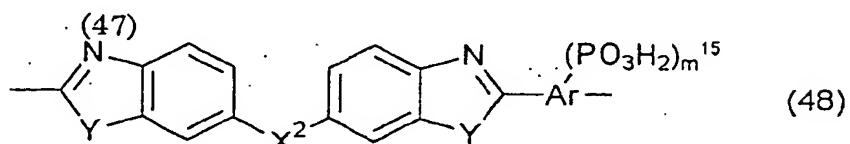
55 (m¹⁴ represents an integer of 1 to 4, Ar represents an aromatic bond unit, X² represents at least one selected from a group consisting of -O-, -SO₂-, -S-, -CO-, -CH₂- and -OPhO-, Y represents NH group, S atom or O atom, Z represents S atom or O atom, Ph represents a bivalent aromatic bond unit and R represents H atom or methyl group in each of the formulas (43) to (46)).

33. Amended) The polybenzazole compound according to claim 11, containing a bond unit selected from the following formulas (47) to (50):

5

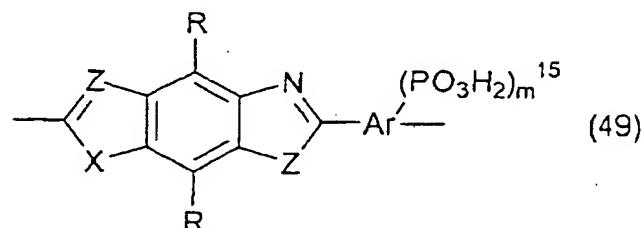


10



15

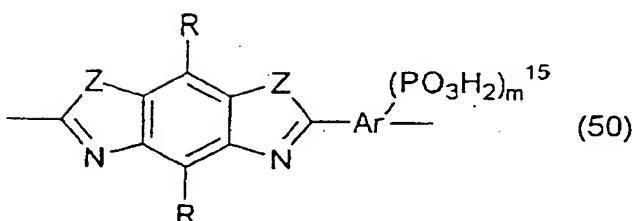
20



25

30

35



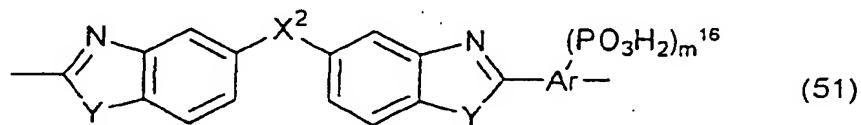
40

(m¹⁵ represents an integer of 1 to 4, Ar represents an aromatic bond unit, X² represents at least one selected from a group consisting of -O-, -SO₂-, -S-, -CO-, -CH₂- and -OPhO-, Y represents NH group, S atom or O atom, Z represents S atom or O atom, Ph represents a bivalent aromatic bond unit and R represents H atom or methyl group in each of the formulas (47) to (50)).

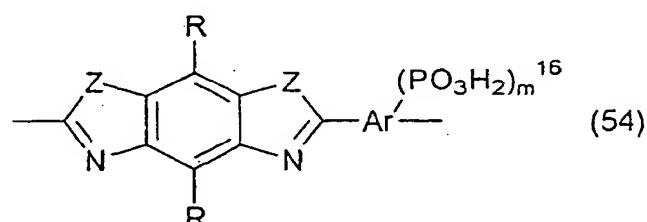
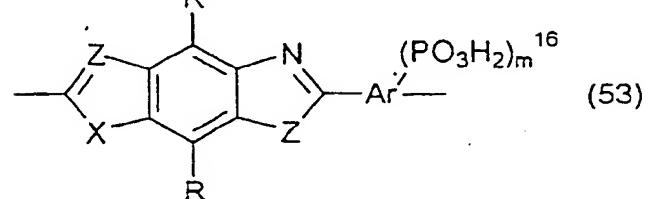
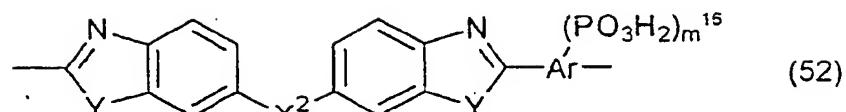
45

34. Amended) The polybenzazole compound according to claim 17, containing a bond unit selected from the following formulas (51) to (54):

50

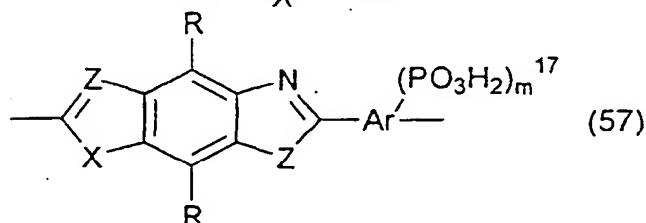
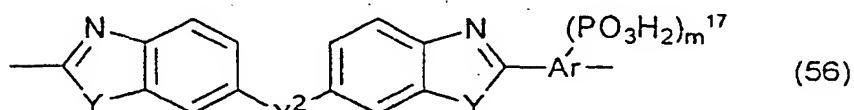
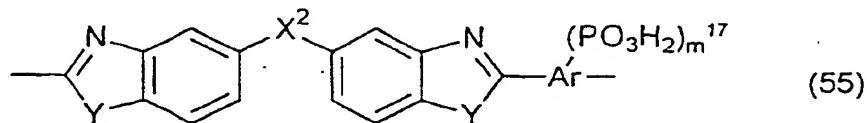


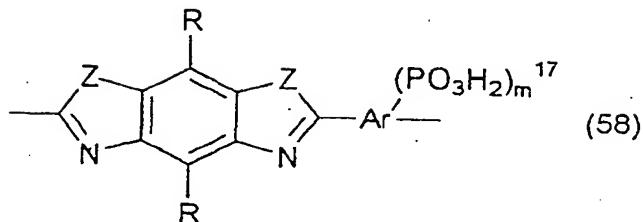
55



25 (m¹⁶ represents an integer of 1 to 4, Ar represents an aromatic bond unit, X² represents at least one selected from a group consisting of -O-, -SO₂-, -S-, -CO-, -CH₂- and -OPhO-, Y represents NH group, S atom or O atom, Z represents S atom or O atom, Ph represents a bivalent aromatic bond unit and R represents H atom or methyl group in each of the formulas (51) to (54)).

30 35. Amended) The polybenzazole compound according to claim 21, containing a bond unit selected from the following formulas (55) to (58):

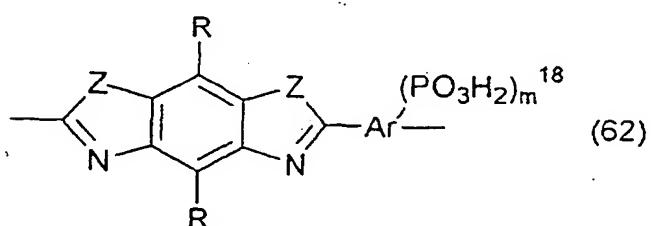
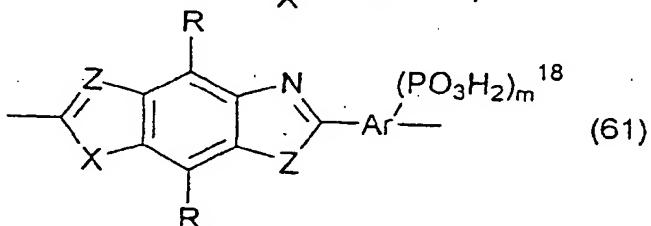
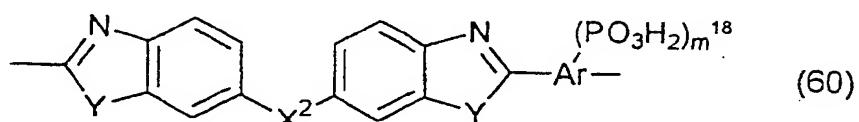
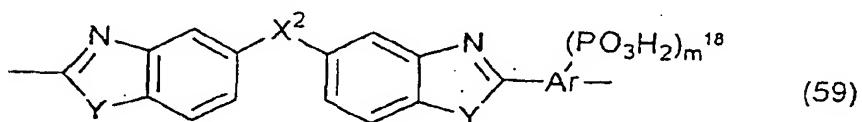




10 (m¹⁷ represents an integer of 1 to 4, Ar represents an aromatic bond unit, X² represents at least one selected from a group consisting of -O-, -SO₂-, -S-, -CO-, -CH₂- and -OPhO-, Y represents NH group, S atom or O atom, Z represents S atom or O atom, Ph represents a bivalent aromatic bond unit and R represents H atom or methyl group in each of the formulas (55) to (58)).

15

20 36. amended) The polybenzazole compound according to claim 22, containing a bond unit selected from the following formulas (59) to (62):

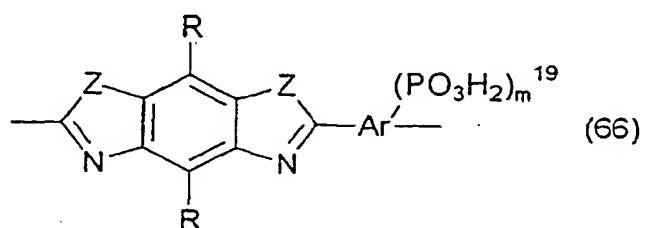
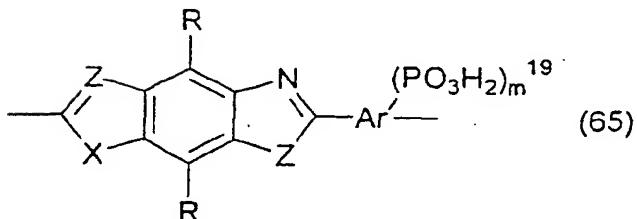
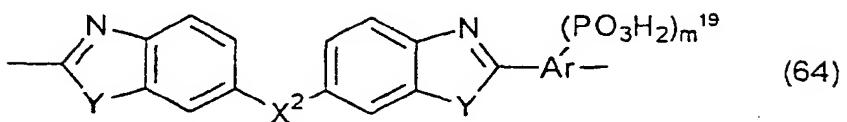
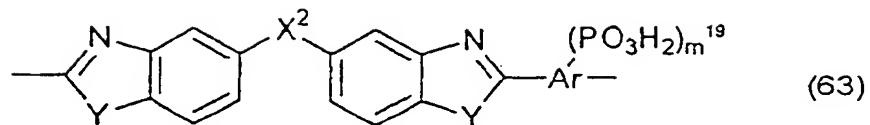


45 (m¹⁸ represents an integer of 1 to 4, Ar represents an aromatic bond unit, X² represents at least one selected from a group consisting of -O-, -SO₂-, -S-, -CO-, -CH₂- and -OPhO-, Y represents NH group, S atom or O atom, Z represents S atom or O atom, Ph represents a bivalent aromatic bond unit and R represents H atom or methyl group in each of the formulas (59) to (62)).

50

55

37. Amended) The polybenzazole compound according to claim 23, containing a bond unit selected from the following formulas (63) to (66):



35 (m¹⁹ represents an integer of 1 to 4, Ar represents an aromatic bond unit, X² represents at least one selected from a group consisting of -O-, -SO₂-, -S-, -CO-, -CH₂- and -OPhO-, Y represents NH group, S atom or O atom, Z represents S atom or O atom, Ph represents a bivalent aromatic bond unit and R represents H atom or methyl group in each of the formulas (63) to (66)).

40 38. Amended) The polybenzazole compound according to claim 1, wherein the aromatic dicarboxylic acid bond unit having sulfonic acid group is a 2,2'-disulfo-4,4'-biphenyldicarboxylic acid bond unit.

45 39. Amended) A resin composition containing the polybenzazole compound including the aromatic dicarboxylic acid bond unit having sulfonic acid group and/or phosphonic acid group according to any of claims 1 to 38 and a polybenzazole compound having no ionic group as main components.

50 40. Amended) A resin molding containing the polybenzazole compound according to any of claims 1 to 38 as a main component.

41. Amended) A solid polymer electrolyte membrane containing the polybenzazole compound according to any of claims 1 to 38 as a main component.

55 42. Amended) A solid polymer electrolyte membrane/electrode assembly including a solid polymer electrolyte membrane and electrode catalytic layers jointed to both surfaces of said solid polymer electrolyte membrane as components, wherein said solid polymer electrolyte membrane and/or said electrode catalytic layers contain the polybenzazole compound according to any of claims 1 to 38 as a component.

43. Amended) The solid polymer electrolyte membrane/electrode assembly according to claim 42, wherein the polybenzazole compound forming the solid polymer electrolyte membrane and/or the electrode catalytic layers has at least 2.5 meq/g of sulfonic acid groups and/or phosphonic acid groups in molecules.

5 44. Amended) A method of preparing a solid electrolyte membrane/electrode assembly including a step of bonding a solid polymer electrolyte membrane and electrode catalytic layers jointed to both surfaces of said solid polymer electrolyte membrane to each other with a binder, wherein said solid polymerelectrolyte membrane and/or said electrode catalytic layers contain the polybenzazole compound according to any of claims 1 to 38 as a component and said binder also contains the polybenzazole compound according to any of claims 1 to 38 as a component.

10 45. Added) The method of preparing a solid electrolyte membrane and electrode catalytic layers according to claim 44, wherein the polybenzazole compound forming the solid polymer electrolyte membrane and/or the electrode catalytic layers has at least 2.5 meq/g of sulfonic acid groups and/or phosphonic acid groups in molecules, and the polybenzazole compound forming the binder also has at least 2.5 meq/g of sulfonic acid groups and/or phosphonic acid groups in molecules.

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG.1

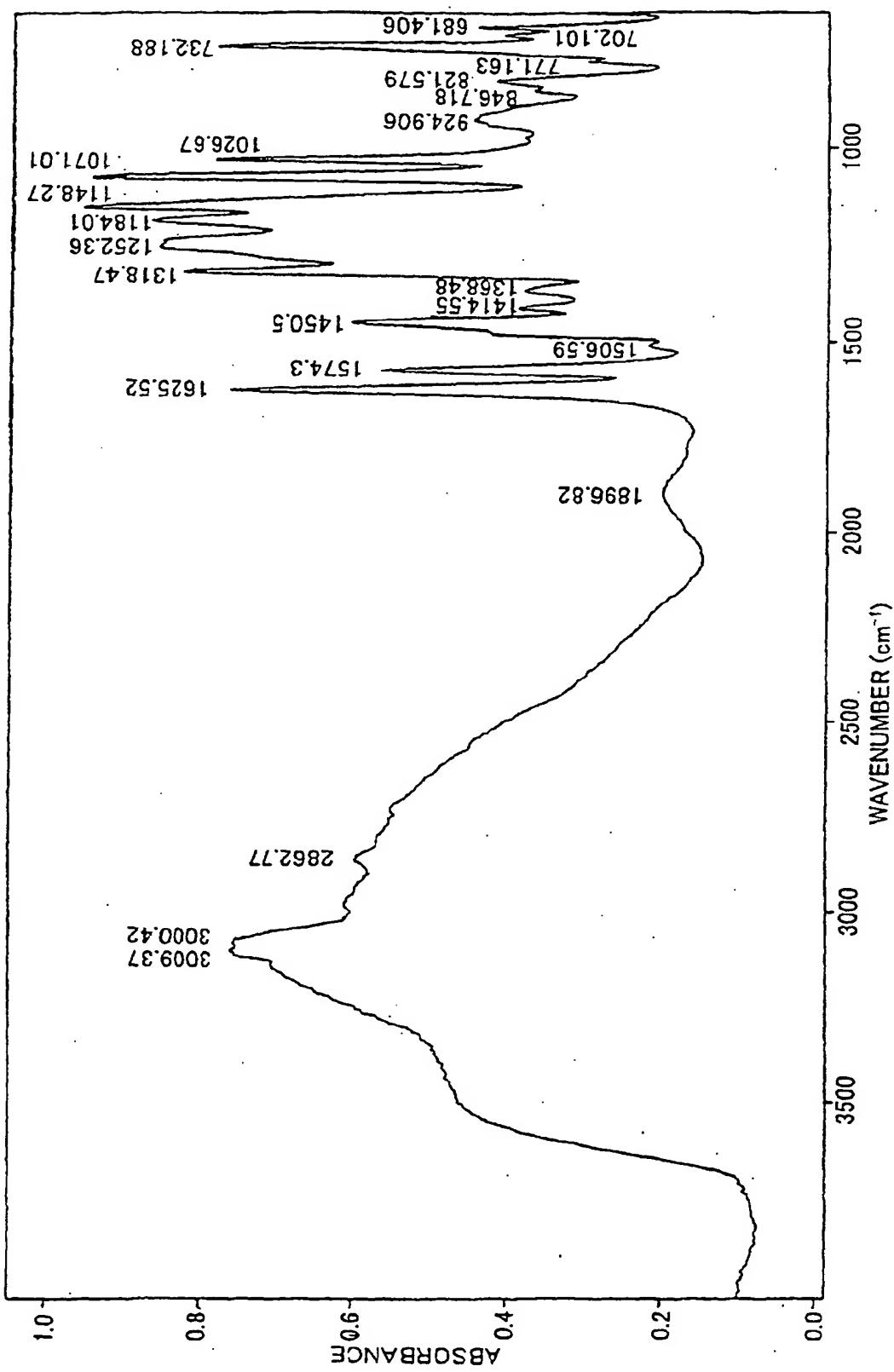
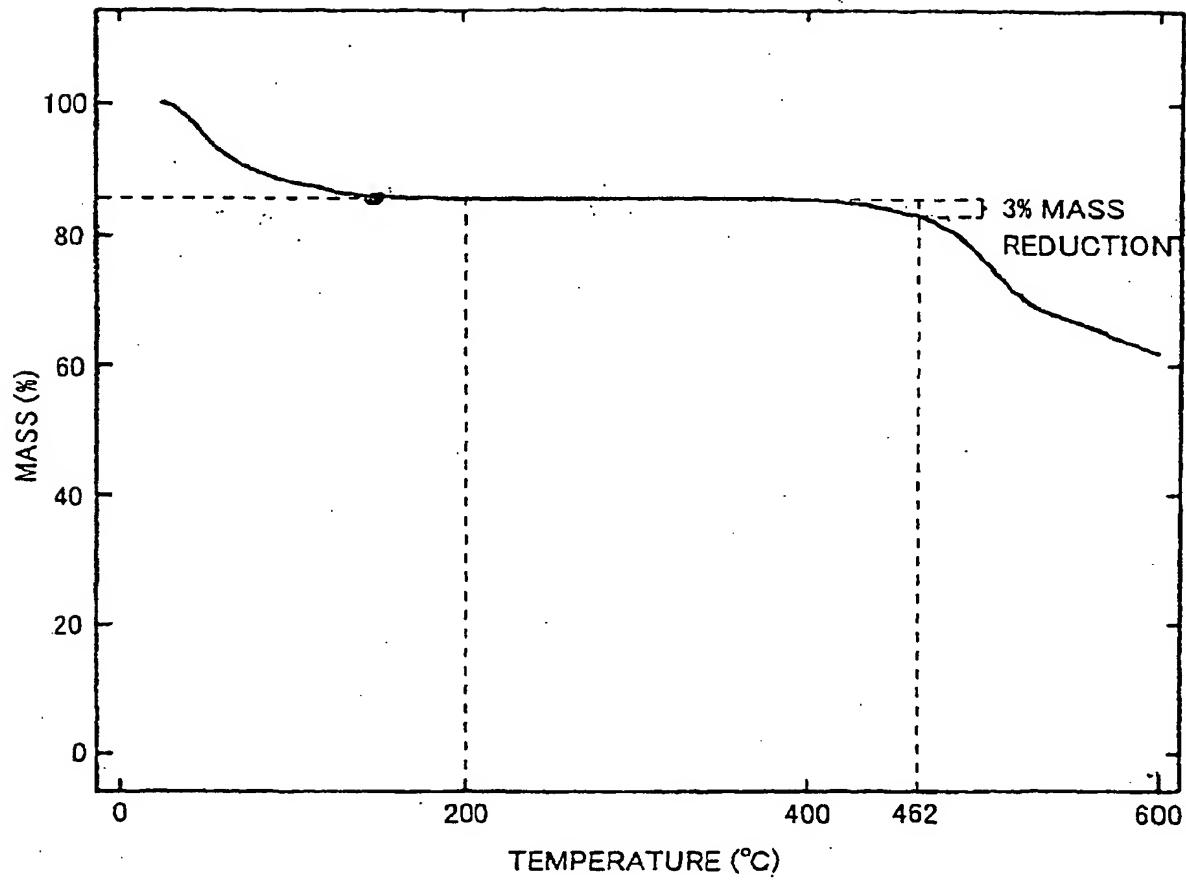
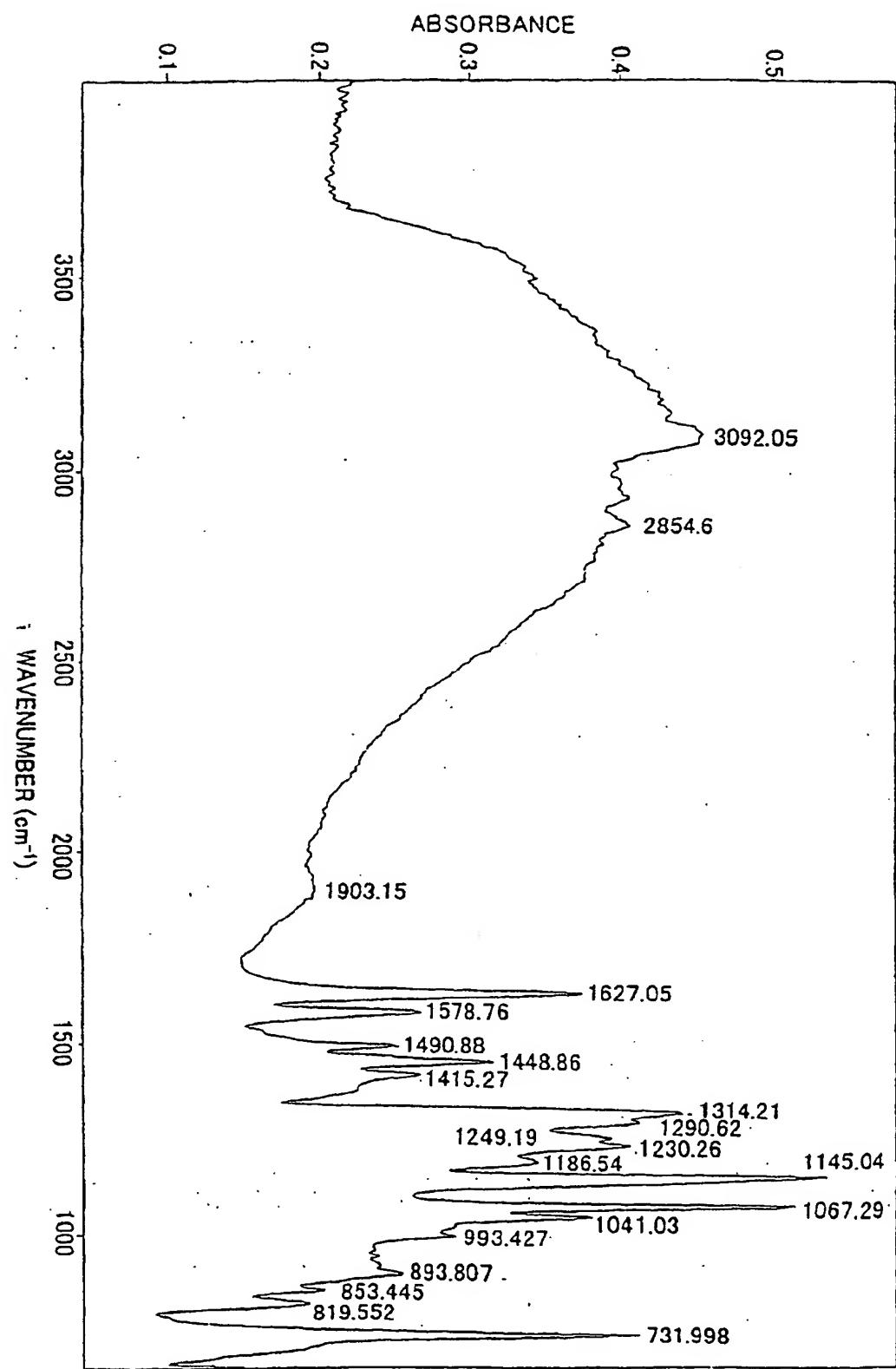


FIG.2





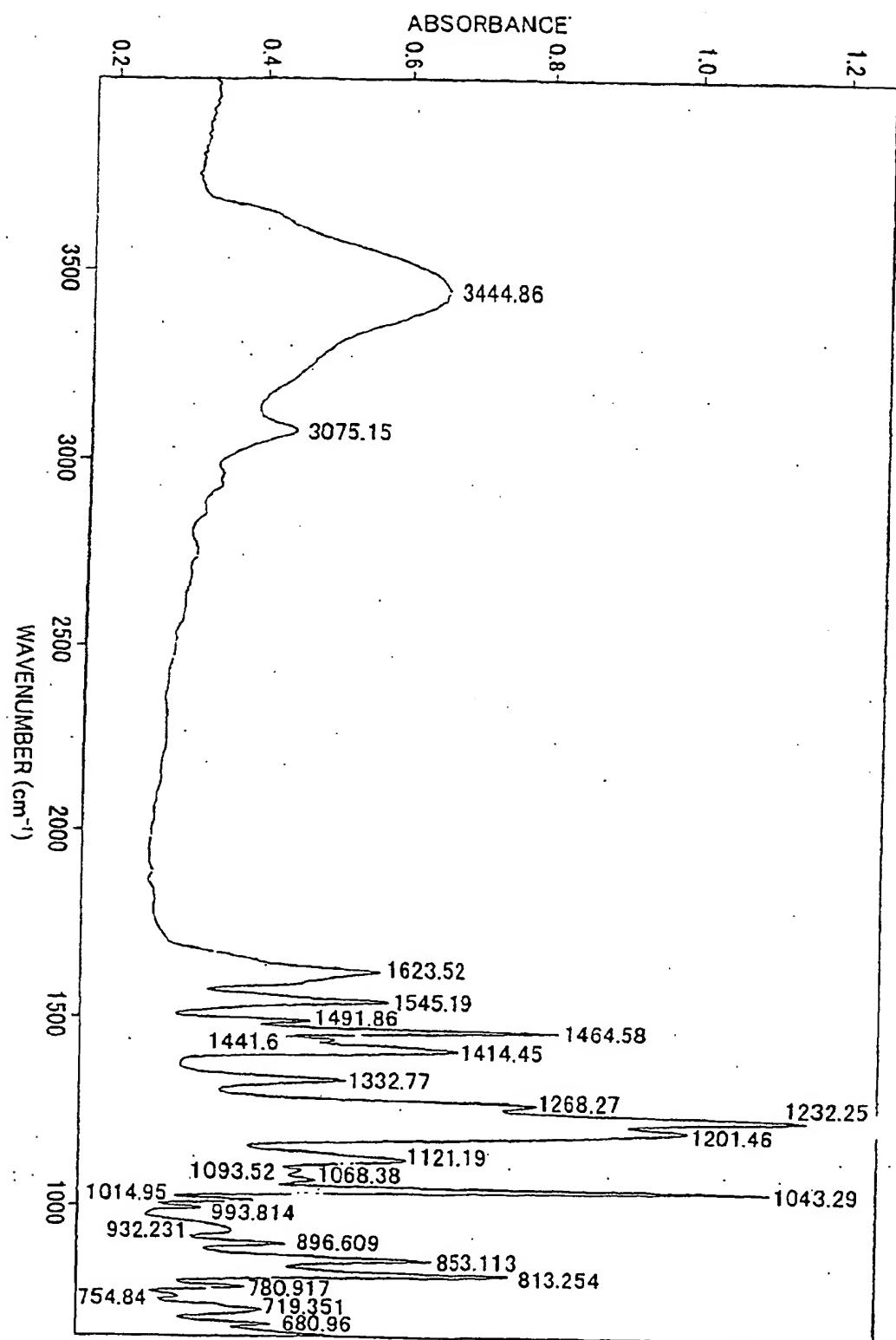


FIG.5

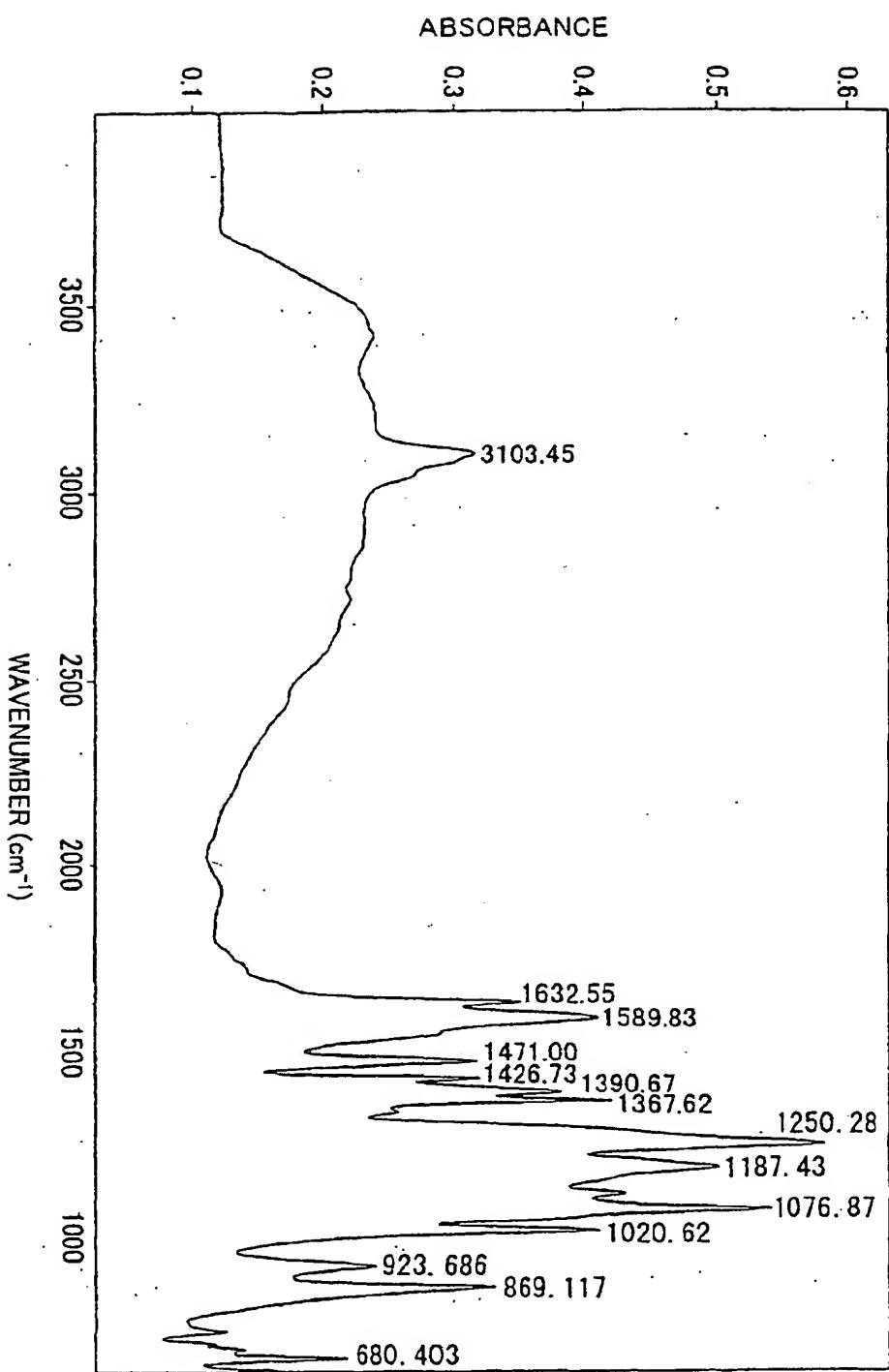
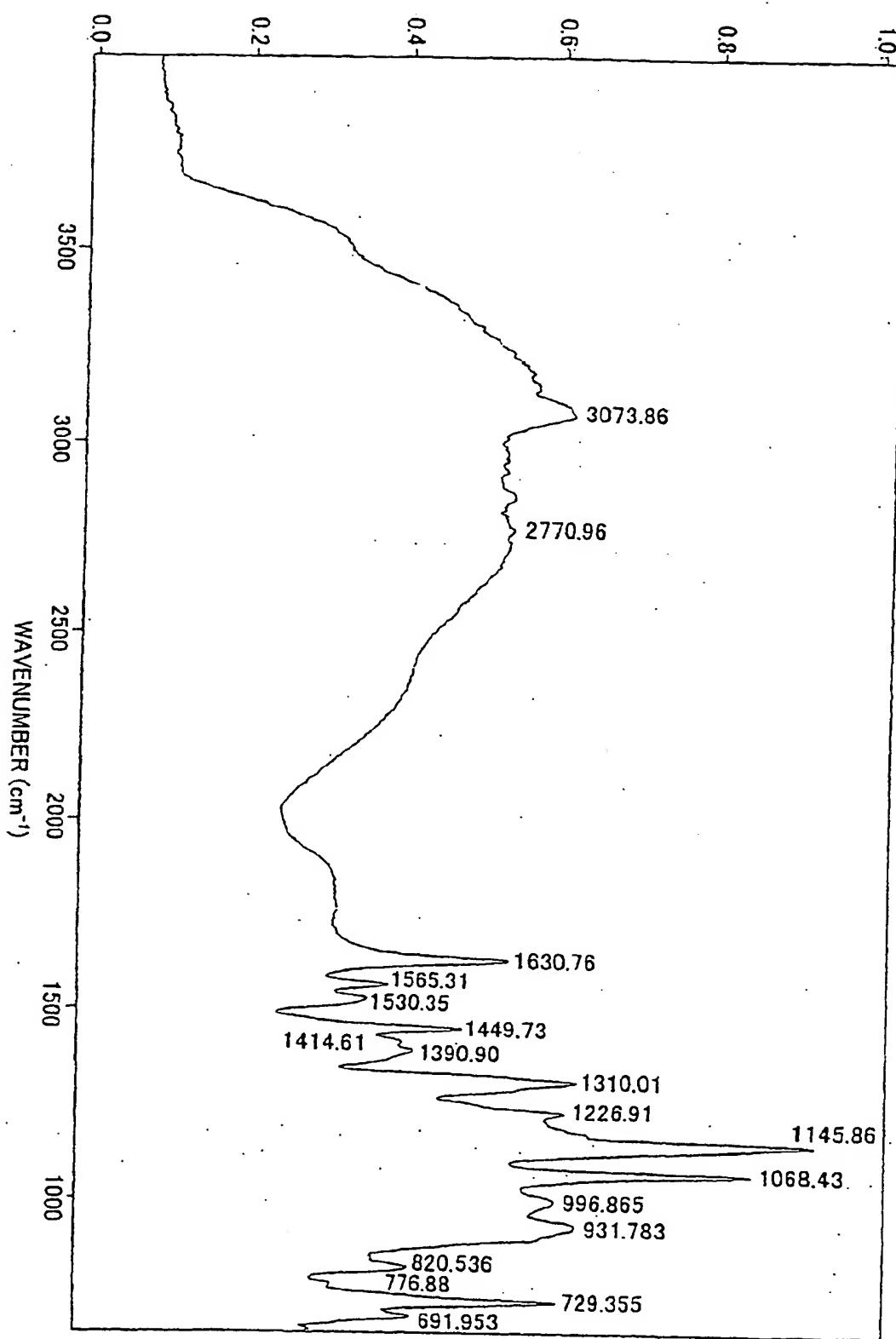


FIG.6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09885

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G73/06, H01B1/06, H01B1/12, H01M8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G73/00-73/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5492996 A (The United States of America as Represented by the Secretary of the Air Force), 20 February, 1996 (20.02.1996), page 3, left column, line 58 (Family: none)	1-5, 8-20, 39
X	WO 94/14203 A1 (Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung E.V.), 23 June, 1994 (23.06.1994), Patentansprüche & US 5723086 A & JP 8-504293 A	1-4, 6-9, 11, 12, 14, 17, 20-23, 29-44
X	US 3574169 A (The United States of America as Represented by the Secretary of the Air Force), 06 April, 1971 (06.04.1971), page 10, formula (B) (Family: none)	1-4, 14, 17, 20, 39
X	Ahmad, Z. et al., "Mechanical properties of hybrid materials consisting of benzoxazole copolymers and silica", Polym. Mater. Sci. Eng., (1993), 70, pages 303 to 304	1-4, 6-8, 11, 14, 17, 20-23, 39

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 January, 2002 (23.01.02)Date of mailing of the international search report
05 February, 2002 (05.02.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09885

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	R. J. SPRY et al., "Anisotropic Ionic Conductivity of Lithium-Doped Sulfonated PBI", J. Polym. Sci., part B: Polym. Phys., (1997), 35(17), pages 2925 to 2933	1-4, 6-8, 11, 14, 17, 20-23, 39
A	JP 9-110982 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 28 April, 1997 (28.04.1997), Full text (Family: none)	1-44
A	US 5599639 A (Hoechst Celanese Corporation), 04 February, 1997 (04.02.1997), Full text & JP 9-110982 A	1-44

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.